Techn. 214 iyb

Wagner

Einliefern!

Techn. 214 iyb

Wagner

Tech. 214

Theorie und Praxis der Gewerbe.

Die

chemische Fabrikindustrie.

Für den

Selbstunterricht für Chemiker und Techniker, sowie zum Gebrauche an Universitäten und technischen Lehranstalten.

Von

Dr. Joh. Rudolf Wagner,

o. ö. Prof. der Technologie an der Universität Würzburg.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Erste Hälfte.

Mit 69 Holzschnitten.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1869.

Die

chemische Fabrikindustrie.

Für den

Selbstunterricht für Chemiker und Techniker, sowie zum Gebrauche an Universitäten und technischen Lehranstalten.

Von

Dr. Joh. Rudolf Wagner,

o. ö. Prof. der Technologie an der Universität Würzburg.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 163 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1869.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS
Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorwort zur zweiten Auflage.

Hiermit übergebe ich den II. Band der zweiten Auflage meines Handbuches der Technologie unter dem Titel: „Handbuch der chemischen Fabrikindustrie" den betheiligten Kreisen mit dem Bemerken, dass diese in allen ihren Theilen mit Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit ausgearbeitete neue Auflage von der älteren wesentlich dadurch sich unterscheidet, dass sie der eigentlichen chemischen Industrie ausschliesslich gewidmet ist und die Abschnitte über Glas- und Thonwaarenindustrie, sowie die über Gyps und Mörtel nicht mehr enthält, welche letztere eine besondere Abtheilung der neuen Auflage meines Handbuches bilden sollen.

Durch werthvolle Beiträge und Notizen aus den Reihen der Praktiker, durch Benutzung zahlreicher eigener Arbeiten, Beobachtungen und Erfahrungen und aller literarischen Hülfsmittel, war es mir vergönnt, in der neuen Auflage eine getreue Schilderung der Theorie und Praxis des chemischen Fabrikbetriebes zu geben,

wie sie bis jetzt die deutsche technologische Literatur kaum noch besitzt.

Möge nun diese neue Auflage einer gleich guten Aufnahme sich zu erfreuen haben, wie ihre vor acht Jahren erschienene Vorgängerin!

Universität Würzburg, den 9. September 1869.

Rudolf Wagner.

Tech. 214 iyb

A. Die chemische Fabrikindustrie.

I. Technik der Kalisalze.

§. 1.

Die Kalisalze (sels de potasse, *potash-salts*), welche die Industrie in erstaunlicher Menge verwendet, sind das Chlorkalium, das schwefelsaure Kali und das kohlensaure Kali, welches letztere den Namen Potasche führt. Für technische Zwecke benutzbare Kaliquellen sind nach dem heutigen Stande der chemischen Industrie folgende:

α) Anorganische Quellen

1) aus den kalihaltigen Salzmineralien (Sylvin, Carnallit, Kainit, Schoenit oder Pikromerit), wie sie in Stassfurt und zu Kalusz in Galizien in unerschöpflicher Menge vorkommen;
2) aus dem Feldspathe und ähnlichen Gesteinen;
3) aus dem Meerwasser und den Salinen.

β) Organische Quellen

4) aus der Pflanzenasche;
5) aus Rübenmelasse;
6) aus den Tangen (als Nebenprodukt der Jodgewinnung);
7) aus dem Schweisse der Schafwolle.

§. 2.

Kalisalze aus kalihaltigen Salzmineralien[1]).

Die Auffindung der kalihaltigen Salzmineralien in dem Salzlager bei Stassfurt (in der preussischen Provinz Sachsen) ist für die chemische Industrie Europas und speciell Deutschlands ein Ereigniss von unermesslicher Tragweite geworden. Es seien daher nach den Mit-

1) Vergl. Karsten, Lehrbuch der Salinenkunde 1846, Bd. I p. 168; E. Reichardt, Das Salzbergwerk Stassfurt 1860; F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, Halle 1864; B. Kerl, Lehrbuch der Salinenkunde, Braunschweig 1868 p. 223; Jahresbericht 1864 p. 202; 1865 p. 281; 1866 p. 206; 1867 p. 236.

theilungen von E. Reichardt und F. Bischof folgende Notizen über die Aufschliessung und die Lagerungsverhältnisse des Stassfurter Salzsteinlagers gegeben.

Die südliche Hälfte des grossen norddeutschen Beckens ist die Lagerstätte reicher Steinsalzlager. Diese Hälfte wird durch den Harz in zwei Becken, das Thüringer und das Magdeburg-Halberstädter Becken, getheilt, das Thüringer Becken aber noch durch das Kyffhäuser Gebirge in ein Süd- und Nordthüringer Becken getrennt. Als die Salinentechnik mit schwachen Soolen sich nicht mehr begnügen wollte, bereits auch im Thüringer Becken bei Artern, Stotternheim und Buffleben Steinsalz erbohrt worden war, wendete man sich dem Magdeburg-Halberstädter Becken zu und bestimmte Stassfurt zur Niederbringung eines Bohrloches behufs Aufsuchung von Steinsalz. Der Erfolg war ein überaus günstiger, in den Jahren 1839 bis 1843 ward das Salzlager erbohrt und 1851 bis 1856 durch die beiden Schächte von der Heydt und von Manteuffel erschlossen. Später wurden auch auf anhaltischem Gebiete (Saline Leopoldshall) zwei Schächte eröffnet. Der unter einem steilen Winkel einfallende Salzstock wurde auf preussischem Gebiete erst in 816 Fuss Tiefe gefunden, im anhaltischen Schachte dagegen bereits in 480 Fuss Tiefe angehauen.

Was die Beschaffenheit und die Zusammensetzung des Salzstockes betrifft, so hat man es in Stassfurt mit einem 1200 Fuss mächtigen Salzlager zu thun, welches nach seiner chemischen Zusammensetzung in vier Abtheilungen gebracht werden kann. Die liegendste Schicht besteht aus einer 685 Fuss mächtigen Lage reinen Steinsalzes. Hierauf folgt eine 200 Fuss mächtige Schicht unreinen Steinsalzes, welches schon leichtlösliche Verbindungen aufgenommen hat, ohne jedoch den Charakter des Steinsalzes eingebüsst zu haben. Dann folgt eine 180 Fuss mächtige Schicht, in welcher neben Steinsalz die schwefelsauren Verbindungen vorwalten, und die obere Lage von 135 Fuss Mächtigkeit, das sogenannte Abraumsalz, wird durch ein buntes Gemisch von Steinsalz, Bittersalz und Kalisalzen ausgefüllt. Die Regelmässigkeit der gesammten Ablagerung, die Aufeinanderfolge der verschiedenen Salze nach ihrer Löslichkeit, die nach chemischer Thätigkeit geordnete Gruppirung der einzelnen Stoffe führt zu der Ueberzeugung, dass man sich im Stassfurter Salzlager in einer trocknen Salzmasse befindet, welche einst in Wasser gelöst war. Wie heute noch der Verdunstungsprocess in seiner Thätigkeit und mit seinen Ergebnissen im Eltonsee, im todten Meere, im Salzsee der Mormonen bei Utah im Osten von dem Felsengebirge in Nordamerika, an der Ostseite des Caspischen Sees [1]) und in

1) Der Caspische See bietet ein belehrendes Beispiel der Bildung eines derartigen Salzlagers. Der langgestreckte See hat an seiner Ostseite den Kara-Bogas, einen mehr gerundeten Nachbarsee oder eine Nebenabtheilung, welche

den Salzgärten des Mittelmeeres zu beobachten ist, so erscheint das Stassfurter Salzlager als das Produkt eines bereits beendigten Abscheidungsprocesses, welches beim Meerwasser im Kleinen durch J. Usiglio[1]) und Balard[2]) studirt worden ist.

Die über dem Steinsalze (der Anhydrit-Region) liegenden Schichten sind

a) die Polyhalit-Region, die unmittelbar über dem Steinsalze liegt. Das Chlornatrium prädominirt zwar noch, doch finden sich demselben schon grössere Mengen leichtlöslicher und zerfliesslicher Chlormetalle beigemengt, der Anhydrit geht in Polyhalit über mit der Formel:

$$(KO, SO_3 + MgO, SO_3 + 2CaO, SO_3) + 2HO;$$

b) die Kieserit-Region ist durch das Vorkommen des in technischer Hinsicht überaus wichtig gewordenen Kieserit, $MgO, SO_3 + HO$, charakterisirt;

c) die Carnallit-Region, welche die eigentlichen Kalisalzmineralien und ausserdem noch zerfliessliche Chlor- und Brommetalle enthält, besteht aus einer Reihenfolge buntgefärbter Salzschichten von einer Stärke von 3 Centim. bis 1 Meter. Die wichtigsten der in dieser Region vorkommenden Kalimineralien, die den Ausgangspunkt der modernen Kaliindustrie ausmachen, sind:

1) der Carnallit, $KCl, 2MgCl + 12HO$, in 100 Theilen enthaltend

Chlorkalium	26,76
Chlormagnesium (mit etwas Brommagnesium)	34,50
Wasser	38,74
	100,00

durch Landzungen so weit von dem Hauptgewässer abgeschnitten ist, dass nur ein Verbindungscanal von etwa 100 Meter Breite und 1,6 Meter Tiefe übrig bleibt. Der Kara-Bogas ist den austrocknenden Nord- und Ostwinden besonders ausgesetzt, sein Wasser verdunstet daher rasch, wird aber in demselben Maasse aus dem Caspischen See immer wieder ergänzt und es geht die Verdunstung und der Wiederersatz so rasch, dass in dem Canal immer eine bedeutende Strömung herrscht. Nach der übergehenden Wassermenge, welche $3^1/_2$ Proc. Salz in Lösung hält, hat man nun geschätzt, dass täglich 60,000 Centner neues Salz nach der grossen Abdampffanne hinüberbefördert werden; dies macht im Jahre 22,000,000 Centner. Bei solcher Zufuhr muss sich schliesslich die ganze Vertiefung mit ausgeschiedenem festen Salze ausfüllen, das schon jetzt in unbekannter Mächtigkeit den Boden des Kara-Bogas bildet, während die ganze Umgebung dergestalt mit Salz imprägnirt ist, dass keine Spur von Thier- und Pflanzenleben dort bestehen kann. Liegt die Salzpfanne einmal trocken, so werden die Winde auch nach und nach für eine Sand- und Erdbedeckung sorgen, bis vielleicht in ferner Zukunft diese Sparkammer der Natur den Menschen ebensowohl zu Statten kommen wird, wie der Gegenwart der grosse Fund in Stassfurt.

1) Annal. de chimie et de phys. (3) XXVII p. 172; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1849 p. 643

2) Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 567; Jahresbericht 1865 p. 296.

es finden sich ausserdem darin noch kleine Mengen von Rubidium, Caesium und Thallium. Der Carnallit lässt sich nicht umkrystallisiren, beim Behandeln mit heissem Wasser bleibt das Chlormagnesium gelöst und Chlorkalium scheidet sich aus;

2) der Sylvin (Leopoldit, Hövelit, Schätzellit), KCl, der als secundäres Produkt auftritt und durch Auswaschen des Chlormagnesiums der Carnallite entstanden ist. In gleicher Weise mag auch der in enormen Mengen vorkommende Sylvin von Kalusz in Galizien sich gebildet haben;

3) der Kainit (in der Carnallit- und in der Kieserit-Region, hauptsächlich aber in ersterer und zwar im Hangenden der Kalisalze über dem Carnallit, vorkommend) hat die Formel:

$$(KO, SO_3 + MgO, SO_3 + MgCl) + 6HO$$

und besteht in 100 Theilen aus

Chlormagnesium	18,95
schwefelsaurer Magnesia	25,24
schwefelsaurem Kali	36,34
Wasser	19,47
	100,00

4) der Schoenit oder Pikromerit ist ein secundäres Produkt und bildet sich α) durch die Einwirkung des Wassers auf Kainit, durch Austreten von Chlormagnesium, oder β) neben Carnallit aus Kieserit und Sylvin. Seine Formel ist:

$$(KO, SO_3 + MgO, SO_3) + 6HO$$

und seine procentische Zusammensetzung:

schwefelsaures Kali	43,18
schwefelsaure Magnesia	29,85
Wasser	26,97
	100,00

Seine Bildung aus Kainit (α) und aus Sylvin und Kieserit (β) lässt sich durch nachstehende Gleichungen (wobei das Krystallwasser weggeblieben ist) veranschaulichen:

$$(\alpha)\ \underbrace{(KO, SO_3 + MgO, SO_3 + MgCl)}_{\text{Kainit.}} - \underbrace{MgCl}_{\text{Chlormagnesium.}} = \underbrace{KO, SO_3 + MgO, SO_3}_{\text{Schoenit.}}$$

$$(\beta)\ \underbrace{4MgO, SO_3}_{\text{Kieserit.}} + \underbrace{3KCl}_{\text{Sylvin.}} = \underbrace{2\,(KO, SO_3 + MgO, SO_3)}_{\text{Schoenit.}} + \underbrace{(KCl + 2MgCl)}_{\text{Carnallit.}}$$

Von grosser Tragweite für die Darstellung der Kalisalze ist der Umstand, dass die Schwefelsäure des Schoenits durch weitere und fortgesetzte Einwirkung von Chlorkalium gänzlich in schwefelsaures Kali übergeführt werden kann.

Ausser den vorstehend genannten vier Kalimineralien finden sich in der Carnallit-Region noch die beiden Mineralien Tachhydrit, $CaCl, 2MgCl + 12HO$ und der Boracit (oder Stassfurtit), $(6MgO, 8BO_3) + MgCl$ (mit 62,57 Proc. Borsäure).

Das Gemenge dieser Salze bildet das Stassfurter **Abraumsalz**, welches nach einer Analyse von **Peters**[1]) (1860) annähernd zusammengesetzt ist aus

Chlorkalium	19,16 (= 12,1 Kali)
Chlornatrium	32,84
Chlormagnesium	17,08
schwefelsaurer Magnesia	15,09
schwefelsaurem Kalk	2,04
Sand	2,71
Wasser und andern Stoffen	11,08
	100,00

Nach F. **Michels**[2]) bestehen die rohen Abraumsalze, wie sie von den Gruben der Fabrik geliefert werden, im Durchschnitte aus etwa

50—55 Proc. Carnallit (= 13—14 Proc. KCl),
25—30 ,, Steinsalz,
10—15 ,, Kieserit und Kainit,
Rest Anhydrit, Thonschlamm etc.

Zu **Kalusz** in Galizien, in der Nähe der Lemberg-Czernowitzer Bahn kommt Sylvin in grosser Menge im Hangenden des obern Salzthonlagers vor[3]). Auch zu Maman in Persien kommt nach A. **Göbel** Carnallit vor.

§. 3.

Die Anfänge der **Stassfurter Kalisalzindustrie** stammen aus dem Jahre 1861, in welchem fast gleichzeitig die ersten beiden Fabriken von Chlorkalium aus den Abraumsalzen von **Adolph Frank** und H. **Grüneberg** gegründet wurden. Kaum waren drei Jahre verstrichen, als anstatt jener zwei Fabriken deren achtzehn bestanden. Die Produktion von Chlorkalium war bald eine so grosse, dass in Stassfurt bereits 1864 mehr Kalisalz dargestellt wurde, als in der Welt zu consumiren war. Alle Häfen, und keineswegs allein die continentalen, waren überfüllt mit Chlorkaliumlagern, das Chlorkalium wurde bald zu einem Preise weit unter dem Darstellungspreise verschleudert und hierdurch eine Krisis hervorgerufen, die einer Anzahl der jüngeren Fabriken das Leben kostete. Gegenwärtig existiren in Stassfurt und Leopoldshall gegen 12 Fabriken, die sich mit der Verarbeitung der Abraumsalze (auf Chlorkalium, schwefelsaures Kali, Magnesiapräparate, Glaubersalz, Borsäure, Düngesalze, Brom und Brompräparate) befassen[4]).

1) Jahresbericht 1861 p. 216; vergl. auch C. **Schrader's** Analyse des Abraumsalzes, Jahresbericht 1862 p. 218.

2) Jahresbericht 1865 p. 284.

3) Vergl. **Tschermak's** Mittheilungen im Journ. f. pract. Chemie CIII p. 250.

4) Ueber die statistischen Verhältnisse der Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze in Stassfurt, Leopoldshall, Baderberg und Kalk bei Cöln im Jahre 1867 vergl. Amtl. Special-Katalog des norddeutschen Bundes für die Pariser Ausstellung; Berlin 1867 p. 198, 199, 306, 307.

Die Fabrikation der Kalisalze aus den Salzmineralien der Stassfurter Carnallit-Region zerfällt

α) in die Darstellung von Chlorkalium;

β) „ „ „ „ schwefelsaurem Kali;

γ) „ „ Fabrikation von Potasche.

α) Darstellung von Chlorkalium. Nach dem ursprünglichen (1861 patentirten) Verfahren A. Frank's wurden die Abraumsalze im Flammenofen mit oder ohne Wasserdampf einem Glühprocesse unterworfen und dann mit Wasser extrahirt. Aus der Lauge sollte durch Eindampfen und Aussoggen das Chlorkalium gewonnen werden. Diesem sinnreichen Verfahren liegt die Thatsache zu Grunde 1) dass der Carnallit des Abraumsalzes durch Wasser in Chlorkalium und Chlormagnesium sich spaltet und 2) letzteres beim Glühen in Wasserdampf sich zersetzt in Salzsäure, die entweicht, und in zurückbleibende Magnesia:

$$\underbrace{(KCl, 2\,MgCl)}_{\text{Carnallit.}} + 2\,HO = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkalium.}} + \underbrace{2\,ClH}_{\text{Salzsäure.}} + \underbrace{2\,MgO}_{\text{Magnesia.}}$$

Beim Betrieb im Grossen gab das Verfahren jedoch ungenügende Resultate. In Folge des Vorhandenseins anderer Chlormetalle in dem Abraumsalze (Chlornatrium und Tachhydrit) geht die Zersetzung des Carnallits nur partiell und äusserst langsam vor sich. Ausserdem giebt der Kieserit des Abraumsalzes zur Bildung von Schoenit oder Pikromerit Veranlassung, welches Doppelsalz das erhaltene Chlorkalium verunreinigt. Endlich findet sich dem Chlorkalium noch fast alles Chlornatrium beigemengt, das in dem Abraumsalz sich fand.

Es war eine glückliche Idee Grüneberg's, vor der Verarbeitung der Abraumsalze deren Bestandtheile einer mechanischen Separation zu unterwerfen. Die Grundzüge dieses Verfahrens sind folgende: Das Abraumsalz besteht der Hauptsache nach aus den drei Salzen,

dem Carnallit	mit dem spec. Gew.	1,618
„ Kochsalz	„ „ „ „	2,200
„ Kieserit	„ „ „ „	2,517

Wenn das Abraumsalz grob gemahlen und zu verschiedenen Kornsorten gleicher Grösse gesiebt wird, so lassen sich die einzelnen Salze dem specifischen Gewichte nach trennen in Apparaten, wie sie im Bergwesen zur Trennung der Erze von der Gangart (vergl. Bd. I p. 10) benutzt werden. Anstatt Wasser, welches die Salze während des Setzprocesses lösen würde, wird eine gesättigte Chlormagnesiumlösung, die als letzte Mutterlauge massenhaft erhalten wird und keinen Einfluss auf die zu scheidenden Salze ausübt, angewendet [1]). Der Carnallit, als das specifisch leichteste der Abraumsalzbestandtheile, bildet nach der Setzung die obere Schicht der gesetzten Salze, das Kochsalz die mittlere und der

1) Eine Beschreibung des Grüneberg'schen Setzapparates giebt H. Stöss in der Deutschen Ausstellungs-Zeitung, Paris 1867 No. 14.

Kieserit die unterste Lage. Die drei Schichten werden durch sauberes Abheben getrennt. Die Carnallitlage wird zur Chlorkaliumfabrikation verwendet. Das Kochsalz, die mittlere Schicht, ist so frei von Kali, dass es direct verwendet werden kann. Der Kieserit endlich geht, nachdem er durch Waschen mit kaltem Wasser von dem anhängenden Kochsalz befreit worden ist, in die weiter unten zu beschreibende Fabrikation von schwefelsaurem Kali über.

Die meisten Fabriken in Stassfurt verarbeiten jedoch die Abraumsalze so, wie sie von der Grube geliefert werden, und zwar nach folgendem Verfahren (wie es von F. Michels, Fuchs und Stromeyer[1]) beschrieben wurde), das aus fünf auf einander folgenden Operationen besteht. 1) Auslaugen des Carnallits mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge heissen Wassers, wodurch hauptsächlich nur Chlorkalium und Chlormagnesium gelöst werden, die grösste Menge des Kochsalzes und der schwefelsauren Magnesia aber zurückbleibt; 2) Auskrystallisiren des Chlorkaliums durch Abkühlung; 3) Abdampfen und Abkühlung der Mutterlauge, wodurch eine zweite Krystallisation von Chlorkalium erhalten wird; 4) nochmaliges Abdampfen und Abkühlung der Mutterlaugen, wo das Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium ($KCl, 2\,MgCl + 12\,HO$), künstlicher Carnallit, erhalten wird, welcher dann ebenso wie der natürliche verarbeitet wird; 5) Auswaschen des Chlorkaliums, Trocknen und Einpacken.

Fig. 1.

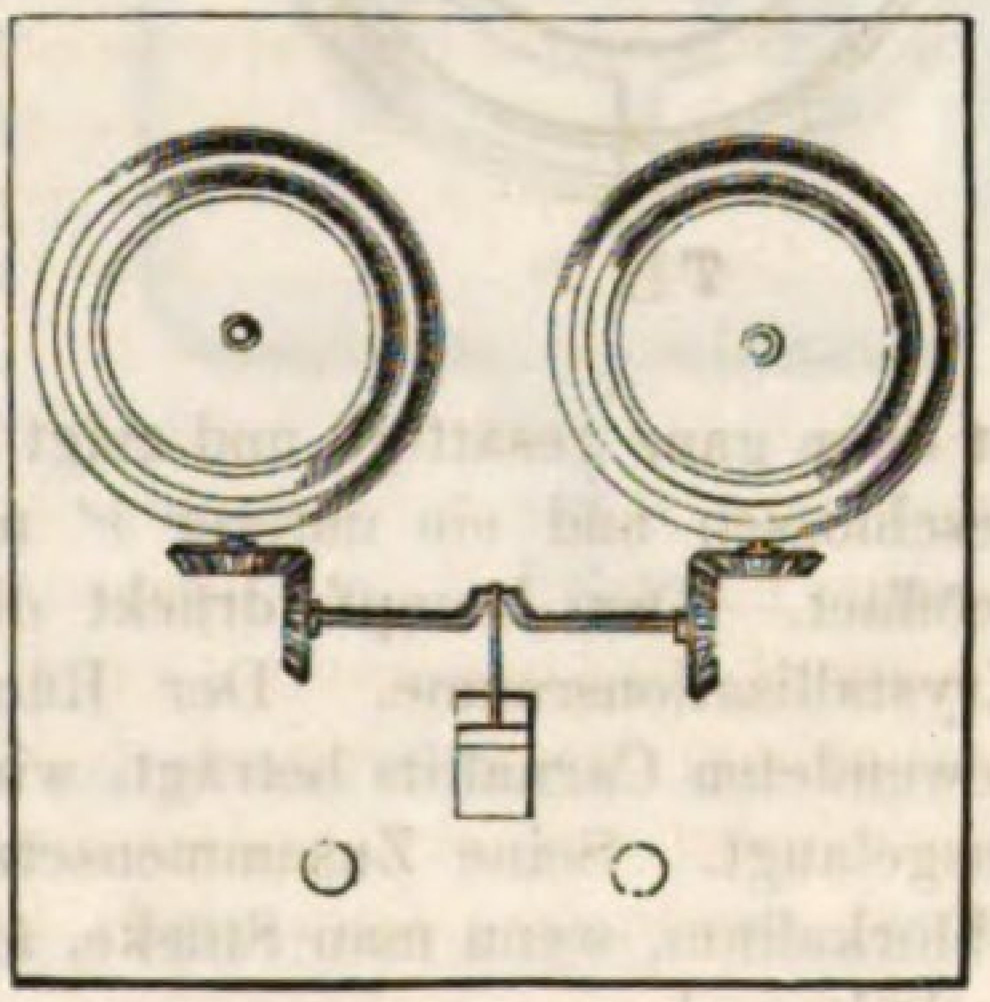
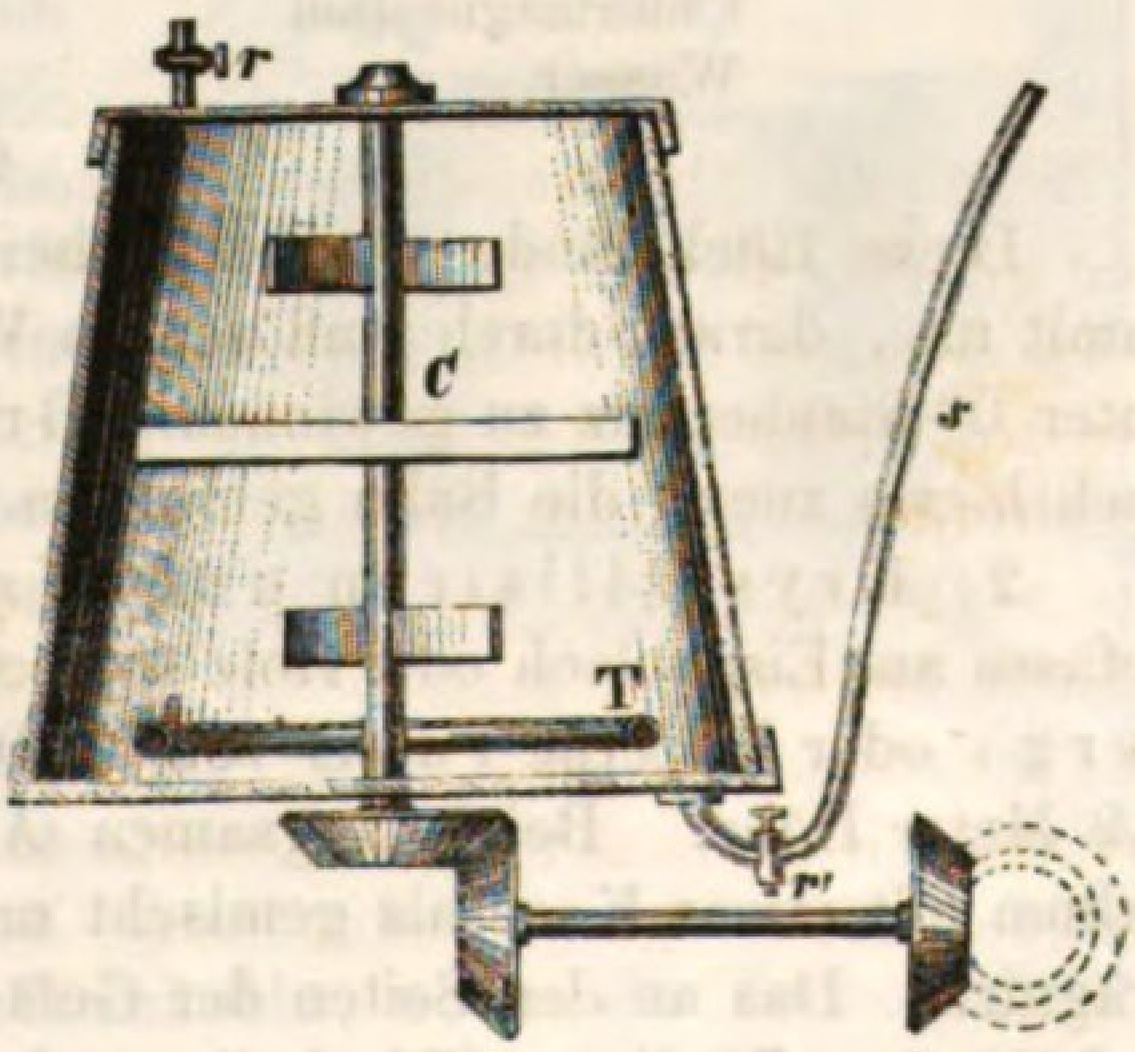


Fig. 2.

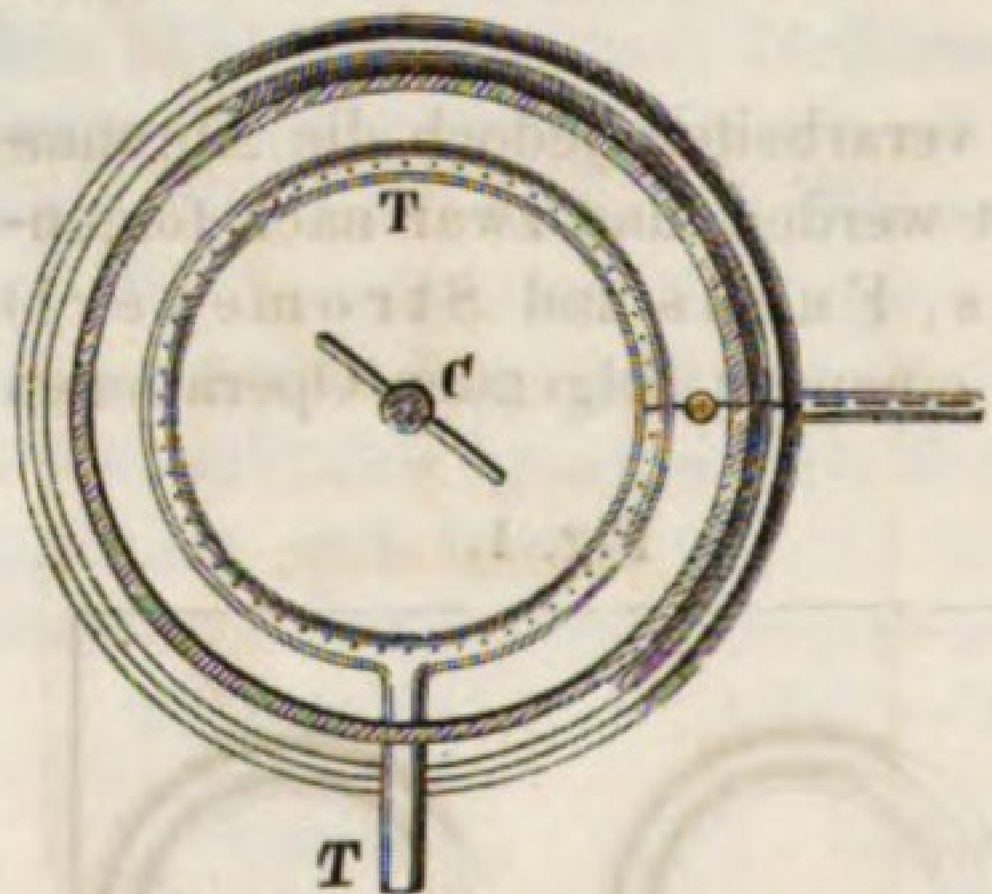


1) **Auslaugen des Carnallits.** Der Carnallit wird aus den Wagen sogleich in gusseiserne Auslaugegefässe gebracht und mit $^3/_4$ seines Gewichts von Wasser, welches zum Waschen von Chlorkalium gedient hat und viel Kochsalz und etwas Chlorkalium enthält, übergossen und dann durch ein

1) Jahresbericht 1865 p. 284, 290; 1866 p. 210.

ringförmiges Rohr T (Fig. 3) Dampf von 120° C. hineingeleitet. In der Fabrik von Grüneberg, wo man den Carnallit in Stücken anwendet, fassen die Bottiche nur 2,5 Tonnen Carnallit, sind offen und ein Arbeiter rührt beständig darin, um die Auflösung zu beschleunigen. In der von Douglas, welche gemahlenen Carnallit verarbeitet, fassen die Bottiche (Fig. 1, 2 u. 3) 20 Tonnen davon, sind mit einem dicht schliessenden Deckel bedeckt, in welchem nur eine Oeffnung zum Entweichen des überflüssigen Dampfes befindlich ist. Eine von einer Dampfmaschine bewegte verticale eiserne Welle C mit Armen geht durch die Achse des Gefässes und bewegt das Salz beständig umher. Dies dauert etwa drei Stunden, worauf man zwei Tage ruhig stehen lässt. Die Auflösung ist dann ganz gesättigt und zeigt 32° B. Der obere Hahn r wird nun geschlossen und ein unterer r' mit einer auswärts gehenden Röhre s geöffnet. Der Dampf drückt die Lösung in diese hinauf nach dem Krystallisationsraume. Der Rückstand, welcher etwa $^1/_3$ des angewendeten Carnallits beträgt, wird noch ein oder zwei Mal mit Wasser ausgelaugt. Seine Zusammensetzung schwankt etwas, ist reicher an Chlorkalium, wenn man Stücke, ärmer wenn man Pulver anwendet. Er enthält nach

Fig. 3.



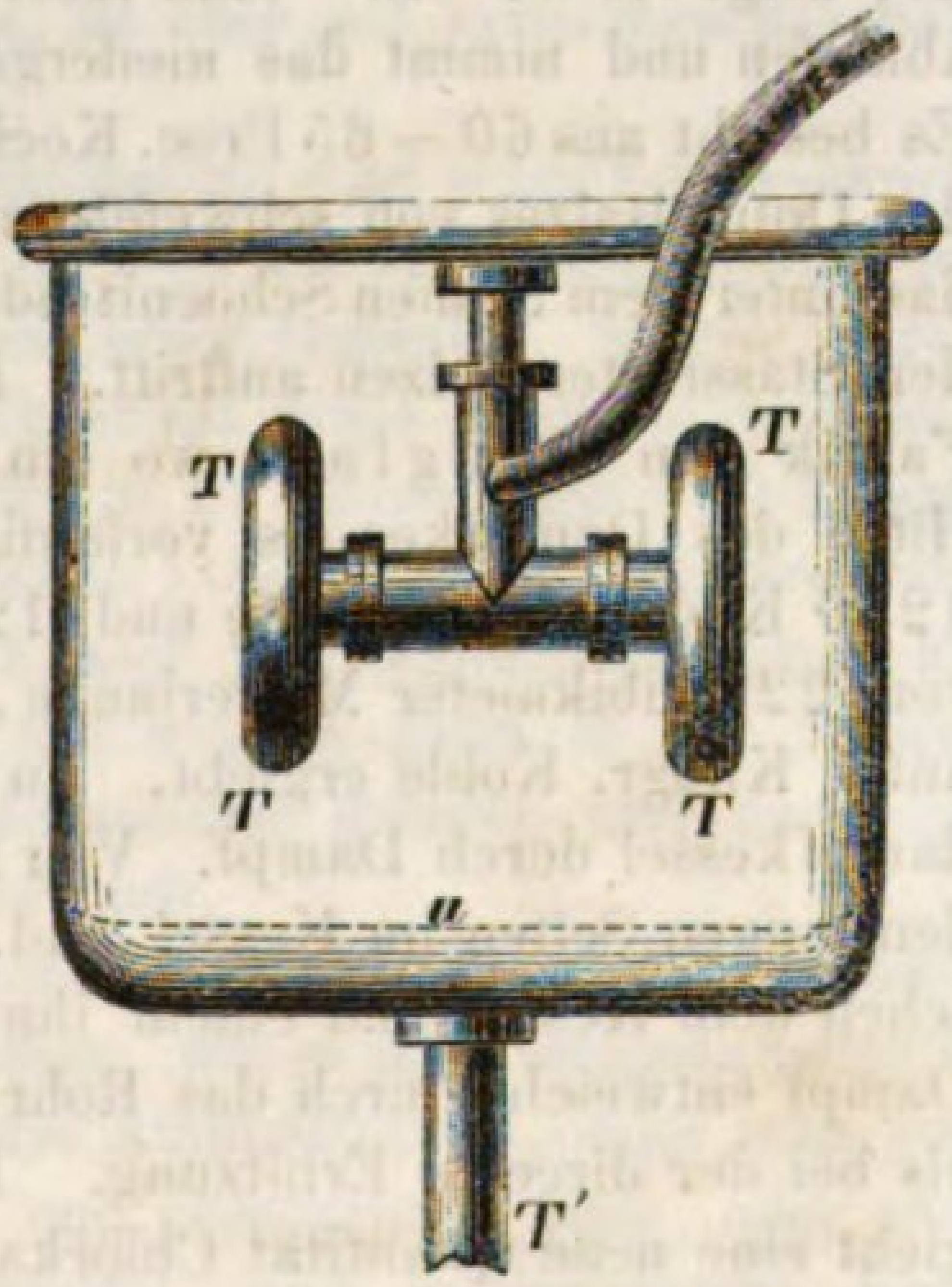
	Bischof	Grüneberg
Schwefelsaure Magnesia	33,9	30,35
Chlornatrium	54,1	50,55
Chlorkalium	3,1	5
Chlormagnesium	3,0	5
Wasser	5,6	5
	99,7	95,9

Diese Rückstände wurden bisher fortgeworfen. Man geht aber damit um, daraus durch Auflösen in Wasser und Abkühlen der Lösung unter 0° Glaubersalz zu gewinnen. Grüneberg und Vorster haben auch hierin zuerst die Bahn gebrochen.

2) Krystallisiren und Waschen. Die Krystallisationsgefässe aus Eisenblech oder Holz sind entweder flache Kästen (Grüneberg) oder hölzerne Fässer von 1,20 Meter Durchmesser und 1,5 bis 1,9 Meter Höhe. Beim langsamen Abkühlen krystallisirt das Chlorkalium mit etwas Kochsalz gemischt und stark mit Chlormagnesium imprägnirt. Das an den Seiten der Gefässe sich ansetzende ist reiner und enthält etwa 70 Proc. Chlorkalium, das Bodensalz unreiner (55 Proc.). Nach vier Tagen beträgt der Absatz in der Fabrik von Douglas in

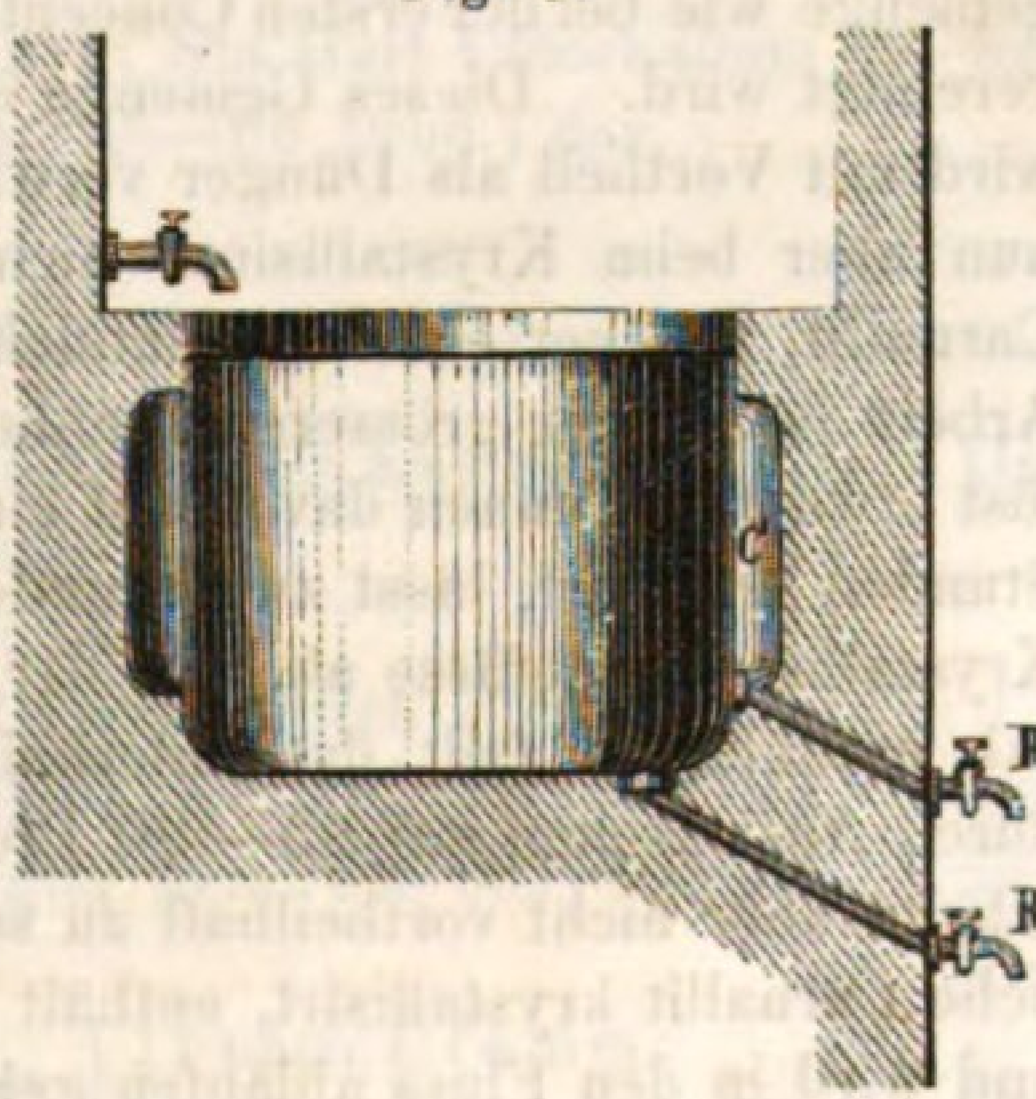
tiefen Krystallbottichen 7,5 Proc. des Carnallits oder 1500 Kilogr. von 20 Tonnen. In flachen Gefässen (Grüneberg) geht die Abkühlung schneller, das Salz ist feiner, was zu weiterer Verwendung vortheilhaft ist, aber es ist unreiner als das gröber krystallisirte von Douglas und verlangt längeres und sorgfältigeres Auswaschen. Letzteres geschieht in flachen Kästen von Eisenblech mit geneigtem Boden. Man nimmt dazu reines Wasser, welches man eine Stunde darauf stehen lässt und dann abzapft. Dieses Wasser dient, wie oben erwähnt, zum Auskochen des Carnallits. Eine einzige solche Waschung bringt das grob krystallisirte von den Seiten der Gefässe auf 80 Proc. Chlorkalium, das fein krystallisirte verlangt zwei bis drei Waschungen. Die meisten Fabriken liefern das Salz mit diesem Gehalt von 80 Proc., einige wenige treiben es auf 85 bis 87. Ueber diesen Gehalt ist es nicht vortheilhaft, das Salz anzureichern.

Fig. 4.



3) Eindampfen der ersten Mutterlauge. Dieselbe geschieht in eisernen Pfannen von verschiedener Grösse. In der Fabrik der englischen Compagnie dienen dazu zwei sehr grosse von 16 Meter Länge, welche durch die verlorene Hitze eines Dampfkessels erwärmt werden. In anderen werden kleinere von 6—8 Meter direct durch Braunkohlen erhitzt. Letztere kommen in der Nähe von Stassfurt vor und werden durch Tagebau gewonnen. Sie sind sehr billig, 5 Fr. 75 Cts. die Tonne, brennen jedoch ziemlich schwierig und man giebt ihnen meistens einen Zusatz von $^1/_{13}$ bis $^1/_{10}$ ihres Gewichts an Steinkohle, wovon die Tonne auf 16 Fr. zu stehen kommt. Einige Fabriken, namentlich die von Grüneberg, wenden jedoch Braunkohle allein an. Da beim Eindampfen reichlich

Fig. 5.



Kochsalz niederfällt, welches am Boden festbrennen könnte, so lässt man die Flammen nur seitlich die Wände des Kessels (wie Fig. 5 zeigt) umspülen und rührt beständig um, damit sich an diesen das Salz nicht festsetzt. Nachdem die Lauge auf etwa $^2/_3$ ihres Volumens eingedampft ist, zeigt sie 33° B. Man lässt sie dann in die Krystallisationsgefässe ablaufen und nimmt das niedergefallene Salz aus den Pfannen heraus. Es besteht aus 60—65 Proc. Kochsalz, 6 Proc. Chlorkalium und 30 Proc. des Doppelsalzes von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali, das unter dem Namen Schoenit oder Pikromerit auch fertig gebildet unter den Stassfurter Salzen auftritt. Es wird als Dünger verwandt. In der Fabrik von Douglas, wo ein Theil der Lauge durch die verlorene Hitze des Dampfkessels vorläufig eingedampft wird, gebraucht man 1250 Kilogr. Braunkohle und 120 Kilogr. Steinkohle zum Eindampfen von 22 Kubikmeter Mutterlauge, was 5,15 Liter verdampftes Wasser auf 1 Kilogr. Kohle ergiebt. In einigen Fabriken erhitzt man die Abdampfkessel durch Dampf. Vier Röhren T (Fig. 4) liegen dazu parallel den langen Seiten im Kessel und öffnen sich dann in den Raum U zwischen dem Kessel und einem ihn umgebenden Mantel. Der unbenutzte Dampf entweicht durch das Rohr T'. Die Concentration geht schneller als bei der directen Erhitzung. Die Krystallisation der zweiten Lauge giebt eine neue Quantität Chlorkalium, welches aber nur 50—60 Proc. enthält und 2—3 Waschungen erfordert, um auf 80 gebracht zu werden.

4) und 5) Behandlung der zweiten Mutterlauge, Trocknen und Einpacken des Chlorkaliums. Die zweite Mutterlauge wird bis auf 35° B. concentrirt, wobei ein ähnliches Salzgemenge wie bei der ersten Concentration niederfällt, welches mit diesem vereinigt wird. Dieses Gemenge enthält dann gegen 10 Proc. Kali und wird mit Vortheil als Dünger verwandt. Diese concentrirte Lauge giebt nun aber beim Krystallisiren nicht Chlorkalium, sondern künstlichen Carnallit, welcher ebenso behandelt wird wie der natürliche, nur ist die Arbeit bei seiner grösseren Reinheit viel einfacher und rascher. Man löst etwa drei Tonnen davon auf einmal in heissem Wasser auf, was drei Stunden erfordert, lässt zwei Stunden ruhig stehen und zapft dann in die Krystallisationsgefässe ab. Da der künstliche Carnallit nur wenig Kochsalz enthält, so fällt das Chlorkalium viel reiner aus und man kann es durch Auswaschen auf 85—90 Proc. bringen. Darüber hinauszugehen, scheint aber nicht vortheilhaft zu sein. Die Lauge, woraus der künstliche Carnallit krystallisirt, enthält nur noch $^1/_2$ bis 1 Proc. Chlorkalium und wird in den Fluss ablaufen gelassen. Die von dem Wiederauflösen desselben erhaltene Lauge enthält nach Bischof:

Schwefelsaure Magnesia	2,5
Chlornatrium	0,2
Chlorkalium	2,3
Chlormagnesium	30,2
Wasser	64,2
	99,4

Man lässt sie jetzt noch fortlaufen, ist aber mit Versuchen beschäftigt, daraus Magnesiasalze darzustellen.

Das durch Waschen gereinigte Chlorkalium wird schnell getrocknet, entweder in einem Flammenofen, wo es eine schwache Calcination erleidet, oder auf dem metallenen Boden einer Kammer, welche durch Röhren erhitzt wird, die durch die Feuerluft eines Braunkohlenfeuers geheizt werden. 6 Tonnen Salz werden in 24 Stunden mit 600 Kilogr. Braunkohle von zwei Arbeitern getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Salz zerdrückt, gesiebt und in Fässer von Tannenholz gepackt, welche etwa 500 Kilogr. enthalten. Sie werden dann in der Fabrik selbst auf Waggons der Magdeburger Eisenbahn geladen und nach den verschiedenen europäischen Märkten versandt.

Das käufliche Chlorkalium, welches 80—86 Proc. KCl. enthält, wandert entweder in die Salpeterfabriken, wo es mit Natronsalpeter in Kalisalpeter umgesetzt wird, oder in die Alaunfabriken, oder man verwendet es zur Darstellung von chrom- und chlorsaurem Kali, oder endlich dient es zur Fabrikation von schwefel- und kohlensaurem Kali. A. Frank fand 1864 in einer guten Sorte Chlorkalium:

Chlorkalium	86,14
Chlornatrium	10,94
Schwefelsaure Magnesia	0,26
Unlösliches	0,45
Wasser	4,29

Gegenwärtig (1869) stellt man in Stassfurt Chlorkalium in verschiedenen Concentrationsgraden (von 50—98 Proc.) dar.

§. 4.

β) Darstellung von schwefelsaurem Kali. Das schwefelsaure Kali lässt sich darstellen

a) aus Chlorkalium und Schwefelsäure;

b) aus Chlorkalium und Schwefelkies, durch den Longmaid'schen Röstprocess (siehe Sodafabrikation) und in vielen Fällen der chlorirenden Röstung in der Metallurgie, wenn das bisher übliche Kochsalz durch Chlorkalium ersetzt wird;

c) aus Chlorkalium und Kieserit { 1) nach Clemm; 2) nach Grüneberg;

d) aus dem Kainit.

Die Umsetzung von Chlorkalium in schwefelsaures Kali durch Glaubersalz, die wiederholt zur Darstellung von schwefelsaurem Kali

versucht wurde, hat sich im Grossen als nicht praktisch erwiesen, weil die beiden Sulfate der Alkalien allzugrosse Neigung haben, sich mit einander zu einem Doppelsalze zu verbinden. Die sub a und b genannten Methoden können nur unter gewissen Bedingungen mit Gewinn ausgeübt werden. In England stellt man nach den Mittheilungen von Lunge[1]) jedoch fabrikmässig schwefelsaures Kali aus dem Chlorkalium (der Kelpfabriken) und aus Schwefelsäure dar. Dies geschieht genau in derselben Weise, wie die Umwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz bei der Sodafabrikation, und in den identischen Apparaten und Oefen. Für die Zersetzung des Chlorkaliums scheint eine höhere Temperatur als für die des Chlornatriums erforderlich zu sein; zwar ist dies in den betreffenden Fabriken vielleicht kaum bemerkt worden, weil man sich genau derselben dicken gusseisernen Schalen wie beim Sodaprocess bediente; aber es liegt die Thatsache vor, dass eine französische Sodafabrik, welche ihr Salz in Bleipfannen zersetzt, auch Chlorkalium darin zu behandeln versucht hatte und durch das Schmelzen der Pfanne daran verhindert wurde.

Eine weit grössere Bedeutung als die vorstehenden Methoden haben die sub c und d angeführten Verfahren, das Kalisulfat mit Hülfe der Schwefelsäure des Kieserits darzustellen.

Verfahren nach Clemm[2]). Wenn man nach der Patentbeschreibung Clemm's vom Jahre 1863 eine Lösung von Chlorkalium und Kieserit einem Druck von 10 Atmosphären aussetzt, so schlägt sich alles Kali als schwefelsaures Kali oder vielmehr als Schoenit nieder:

$$KCl + 2\,MgO, SO_3 = MgCl + (KO, SO_3 + MgO, SO_3),$$

während Chlormagnesium in Lösung bleibt. Der so entstandene Schoenit soll dann ohne Weiteres zur Potaschebereitung dienen, während Merle[3]) es vorzieht, vor der Umwandlung in Potasche (nach dem Leblanc'schen Processe) eine Anreicherung des Kalisulfates vorzunehmen. Dies geschieht durch Wiederauflösen des Salzes. Ein zweimaliges Umkrystallisiren genügt, um ein Gemenge von Kalisulfat mit Schoenit zu erhalten, welches auf 80 Proc. Kalisulfat nur 20 Proc. schwefelsaure Magnesia enthält.

Verfahren von Grüneberg. Das wichtige Problem, das Chlorkalium der Stassfurter Carnallite durch die Schwefelsäure des Kieserits in schwefelsaures Kali überzuführen, ist zuerst in befriedigender Weise von Grüneberg gelöst worden. Die Hauptgrundzüge des sinnreichen Verfahrens sind folgende:

1) Man beginnt mit der Darstellung von Schoenit (vergl. S. 6)

1) Jahresbericht 1866 p. 217.
2) Jahresbericht 1864 p. 257.
3) Jahresbericht 1865 p. 297.

und gleichzeitig auch von Carnallit, indem man Chlorkalium und Kieserit heiss löst und die Lösung krystallisiren lässt:

$$\left.\begin{array}{l}4 \text{ Aeq. Kieserit} \\ 3 \text{ ,, Chlorkalium}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}2 \text{ Aeq. Schoenit,} \\ 1 \text{ ,, Carnallit;}\end{array}\right.$$

2) Beide Salze, der Schoenit und der künstliche Carnallit werden durch Krystallisation geschieden und ersteres nach folgendem (mir von Grüneberg angegebenem) Schema mit Chlorkalium zerlegt:

$$\left.\begin{array}{l}4 \text{ Aeq. Schoenit} \\ 3 \text{ ,, Chlorkalium}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}4 \text{ Aeq. Kalisulfat,} \\ 2 \text{ ,, Schoenit,} \\ 1 \text{ ,, Carnallit}\end{array}\right.$$ [1]).

3) Die einzelnen Salze werden durch Krystallisation getrennt und das zuerst sich ausscheidende Kalisulfat durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt.

Wie weit die Anreicherung des Kalisulfates aus dem Schoenit durch blosses Umkrystallisiren desselben und ohne Chlorkaliumzusatz (siehe oben Merle's Angaben) getrieben werden kann, ist noch zu ermitteln. Es scheint aber festzustehen, dass in dem zur Potaschenfabrikation bestimmten schwefelsaurem Kali ein einige Procente betragender Schoenitgehalt nicht ungern gesehen wird.

Kalisulfat aus dem Kainit. Seitdem der Kainit (vergl. S. 6) in dem Hangenden der Kalisalze der Carnallit-Region massenhaft gefunden worden [2]), dient auch er zur Darstellung von schwefelsaurem Kali. Zu dem Ende wird der Kainit mit Wasser behandelt und dadurch in Folge Austretens von Chlormagnesium in Schoenit übergeführt:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Kainit } KCl, 2\,MgO, SO_3 \\ \textit{minus} \text{ Chlormagnesium } MgCl\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{Schoenit } KO, SO_3 + \\ MgO, SO_3\end{array}\right.$$

Der Schoenit wird dann mit Chlorkalium (nach Grüneberg's Verfahren) in Kalisulfat umgewandelt.

Das schwefelsaure Kali ist entweder Zwischenprodukt für die Potaschendarstellung oder Handelsartikel für die Alaunfabrikation oder endlich einer der wichtigsten Bestandtheile der Kalidüngerfabrikate.

§. 5.

γ) Darstellung von kohlensaurem Kali (Mineralpotasche). Behufs der technisch vortheilhaftesten Ueberführung von

1) Die diesem Schema zu Grunde liegenden Gleichungen sind durch Herrn Th. Schmidtborn festgestellt worden.

2) Der Kainit wurde am 13. April 1865 in grössern Massen gefunden und von da an datirt eine nahe Aera der Kaliindustrie; denn nun erst gelang es, schwefelsaure Kalipräparate (namentlich für Agriculturzwecke) billig darzustellen. Fabrikant H. Douglas, Besitzer der Leopoldshütte in Stassfurt-Leopoldshall, verarbeitete sofort 5000 Ctr. Kainit. Vergl. O. Cordel, Die Stassfurter Kalisalze in der Landwirthschaft, Aschersleben 1868 p. 7.

Chlorkalium und schwefelsaurem Kali in Potasche sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden, die aber zum kleinsten Theil nur realisirbar sind. Manche derselben sind jedoch ohne Widerrede einer Vervollkommnung fähig und dürfen deshalb hier nicht übergangen werden. Das einzige von der Praxis adoptirte Verfahren der Darstellung von Mineralpotasche ist eine Nachbildung des Leblanc'schen Sodabildungsprocesses. Es wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Nachstehende tabellarische Zusammenstellung soll einen Ueberblick über die beachtenswertheren der Vorschläge bezüglich der Fabrikation von Mineralpotasche geben.

I. Potasche direct aus Chlorkalium

1) mit Kieselflusssäure. Nachdem das Problem der billigen Darstellung von Kieselflusssäure durch Tessié du Motay[1]) gelöst worden ist, kann man aus einer Lösung von Chlorkalium durch Kieselflusssäure Kieselfluorkalium niederschlagen, welches durch Kalk in Aetzkali übergeführt wird. Das nebenbeifallende Kieselfluorcalcium dient entweder von Neuem zur Darstellung von Kieselflusssäure oder findet in der Glas- und Porcellanfabrikation [2]) Anwendung;

2) mit Flusssäure. Nach Weldon[3]) liesse sich aus gesättigter Chlorkaliumlösung mit Flusssäure Fluorkalium fällen, welches man durch Behandeln mit Kalk in Aetzkali umwandelt;

3) mit Thonerde und Kieselerde unter Mitwirkung von Wasserdämpfen. Vauquelin; Gay-Lussac und Thénard, Karsten[4]) und W. Gossage[5]) wollen aus Chlorkalium, Kieselerde und Wasserdämpfen in der Glühhitze unter Entweichen von Salzsäure kieselsaures Kali darstellen, welches man mit Aetzkalk behandelt, wenn man Aetzkali, mit Kohlensäuregas, wenn man Potasche darstellen will. Die aus Bauxit und Kryolith ausgeschiedene Thonerde lässt sich nach Tilghman[6]), Lechatellier und Jaquemart[7]) in ähnlicher Weise zur Darstellung von Kalialuminat benutzen, welches in analoger Weise in Potasche übergeführt wird;

4) mit Chromoxyd. Nach einem von C. Kessler[8]) 1867 vorgeschlagenen Verfahren soll man Chlorkalium durch Erhitzen mit Chromoxyd unter Mitwirkung von Luft und überhitzten Wasserdämpfen, wie es schon 1851 Swindell vorgeschlagen, in chromsaures Kali überführen und letzteres durch Glühen mit Kohle in Potasche und in

1) Jahresbericht 1865 p. 277; 1867 p. 221.
2) Jahresbericht 1864 p. 310; 1865 p. 420.
3) Jahresbericht 1866 p. 131.
4) Karsten, Lehrbuch der Salinenkunde, 1847 II. p. 48.
5) Jahresbericht 1863 p. 227.
6) Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1053.
7) Wagner, Regesten der Sodafabrikation, 1866 p. 23.
8) Jahresbericht 1867 p. 185.

Chromoxyd umwandeln, welches letztere wiederum zum Zersetzen neuer Mengen von Chlorkalium dient.

II. Potasche aus schwefelsaurem Kali.

1) mit Aetzkalk. Claussen[1]) liess sich 1853 in England ein Patent auf eine auf vorstehendes Princip sich gründende Potaschendarstellung ertheilen, obgleich nach Anthon's Versuchen (1840) die Zersetzung des schwefelsauren Kalis durch Aetzkalk nur unvollständig erfolgt. Unter hohem Druck behauptet Hunter (1866)[2]) gute Resultate erhalten zu haben;

2) mit Aetzbaryt. Die Zersetzung geht mit grosser Leichtigkeit und vollständig vor sich. Die fabrikmässige Darstellung von wohlfeilem Aetzbaryt würde eine Umwälzung in dem bisherigen Verfahren der Fabrikation von Mineralpotasche bewirken. A. Ungerer[3]) ist geneigt, dem Aetzstrontian den Vorzug vor dem Baryt zu geben;

3) mit Thonerde. Schwefelsaures Kali, Thonerde und Kohle geben beim anhaltenden Glühen unter Entwickelung von schwefliger Säure Kali-Aluminat, welches durch Kohlensäure in Potasche übergeführt werden kann. Balard[4]) stellt diesem neuen Alkalifabrikationsverfahren ein günstiges Prognostikon. Der Vorgang dabei ist folgender:

3 Aeq.	schwefelsaures Kali	=	1 Aeq.	Kali-Aluminat	
1 „	Thonerde		3 „	schweflige Säure	
3 „	Kohle		3 „	Kohlenoxyd.	

Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass analog dem Sodafabrikationsverfahren 4) aus Schwefelkalium und feuchter Kohlensäure[5]); 5) aus Schwefelkalium und Kupferoxydul[6]); 6) aus Schwefelkalium und Eisenoxyd[7]) Potasche wird dargestellt werden können.

§. 6.

Bis auf den heutigen Tag hat sich für die Fabrikation von Mineralpotasche nur 7) das Leblanc'sche Verfahren, von H. Grüneberg zuerst 1861 zur Potaschendarstellung angewendet, bewährt, indessen nicht überall, so führt z. B. Lunge[8]) an, dass in einer englischen Fabrik langjährige und kostspielige Versuche, Leblanc's Process zur Potaschenfabrikation einzuführen, zu einem negativen Resultate geführt hätten. Es war dort überhaupt nur dann möglich, eine brauchbare

1) Chemical Gazette 1853 p. 20.
2) Jahresbericht 1866 p. 126.
3) Dingl. polyt. Journ. CLXXXVIII p. 140.
4) Jahresbericht 1864 p. 173.
5) Regesten der Sodafabrikation p. 37.
6) Regesten u. s. w. p. 39.
7) Regesten u. s. w. p. 35.
8) Jahresbericht 1866 p. 217.

Handelswaare zu erzeugen, wenn man eine bedeutende Menge (bis zur Hälfte) amerikanischer Perlasche mit hineinarbeitete; und auch so war kein ökonomisch befriedigendes Resultat zu erlangen, so dass man die Darstellung von Potasche aus schwefelsaurem Kali wieder einstellte. Der eigentliche Grund des Scheiterns der Versuche ist dem Verf. nicht bekannt geworden; doch scheint es, als ob die erzielte Potasche ein gar zu unscheinbares Ansehen gehabt hätte; man konnte sie nicht, wie die Soda, einfach weissbrennen, sondern musste sie auflösen, wieder eindampfen und calciniren und diesen Process sogar mehrfach wiederholen, was natürlich zu kostspielig wurde. Ein ähnliches Verfahren macht sich nur für wirkliche gereinigte Potasche (für Glasfabrikanten) bezahlt, welche dann auch wirklich in derselben Fabrik in grossem Maassstabe, aber nur aus amerikanischer Perlasche dargestellt wurde. Vermuthlich zeigte sich bei den Versuchen über künstliche Potasche nach Leblanc's Verfahren auch der Uebelstand, welchen schon vor einigen Jahren E. Kopp[1]) bei ähnlichen Versuchen in der grossen Sodafabrik in Dieuze bei Nancy beobachtet hat: nämlich die Bildung von Cyankalium, wol auch cyansaurem Kali, welche nur schwierig zu entfernen sind.

In Kalk bei Cöln werden unter Grüneberg's Leitung grosse Mengen Mineralpotasche von tadelloser Beschaffenheit nach Leblanc's Process seit Jahren dargestellt. Das Nähere des Verfahrens wird zur Zeit noch geheim gehalten. Bekannt ist, dass man (schoenithaltiges) schwefelsaures Kali mit Kreide und Steinkohlenklein calcinirt und die calcinirte Masse mit Wasser auslaugt, wobei Mineralpotasche in Lösung geht und Schwefelcalcium zurückbleibt, aus welchem man nach Schaffner's Verfahren Schwefel regenerirt. Die Gegenwart einer gewissen Menge Schoenit oder schwefelsaurer Magnesia in dem zur Fabrikation von Mineralpotasche bestimmten Kalisulfat ist eher vortheilhaft als schädlich, indem durch die Magnesia die Rohpotasche porös wird und leichter und vollständiger ausgelaugt werden kann, als die mit reinem Kalisulfat dargestellte Rohpotasche.

Nach Versuchen von Balard[2]) kann auch der Schoenit nach Leblanc's Process in Potasche übergeführt werden, zu dem Ende müsste man aber 1 Aeq. Magnesiasulfat preisgeben, dessen Schwefelsäure bei rationellem Betriebe 1 Aeq. schwefelsaures Kali bilden könnte. Dazu kommt noch die grosse Schwierigkeit, mit welcher die schwefelsaure Magnesia im Flammenofen zerlegt wird. Zur vollständigen Zersetzung bedarf sie einer so hohen Temperatur, dass viel Kali durch Verflüchtigung verloren gehen würde.

1) Jahresbericht 1864 p. 198.
2) Jahresbericht 1865 p. 297.

§. 7.

Kalisalze, insbesondere Potasche aus Feldspath und ähnlichen Gesteinen.

Die analytische Chemie hat gezeigt, dass in den verbreitetsten Arten von Mineralien, die als Gemengtheile ganzer Gebirgsmassen vorkommen, eine unversiegbare Kaliquelle sich findet. Der Kaligehalt einiger der bekanntesten Gebirgsarten und Fossilien ist folgender:

10—16 Proc. Kalifeldspath (Orthoklas) und in einigen feldspathreichen Fossilien,

8—10 Proc. Kaliglimmer,

7—8 Proc. Glaukonit aus Sachsen, Phonolith aus Böhmen, Trachyt vom Rhein,

6—7 Proc. Granulit und Porphyr aus Sachsen und Oesterreich, Glimmerschiefer aus den Vogesen, Schiefer aus Nassau, Trass aus Bayern.

5—6 Proc. Granit aus Irland, Oesterreich etc., Syenit und Glimmerschiefer aus Ungarn und Baden, Gneis aus Sachsen und Schweden, Trachyt aus Hessen, Grünsand aus Amerika [1]),

4—5 Proc. Granit, Gneis und Glimmerschiefer aus Sachsen, dem Harz und Riesengebirge, Glimmerschiefer aus Tyrol und Ungarn, Syenit aus Norwegen, Porphyr und Melaphyr aus Südtyrol, Lava aus der Eifel, Alaunstein,

3—4 Proc. Syenit, Gneis, Glimmerschiefer, Granulit, Thonschiefer und Grauwacke aus Sachsen, Mähren und dem Harz, Schieferthon aus Westphalen, Löse aus Oesterreich, Mergel aus Schweden [2]),

2—3 Proc. viele Granite, Gneise, Glimmerschiefer und Thonschiefer aus Sachsen, Tyrol und vom Rhein, Melaphyr und Nephelinfels aus Sachsen, viele Thonsorten aus Nassau,

1—2 Proc. Dolerit, Basalt, Kaolin, Thon, Lehm.

Vor dem Auffinden der Kalischätze in Stassfurt, Kalucz u. a. O. stand die Kaligewinnungsfrage aus Feldspath und ähnlichen Gesteinen permanent auf der Tagesordnung in der technischen Chemie. Gegenwärtig ist begreiflicherweise angesichts der blühenden Mineralkalisalzindustrie aus Carnallit und Kainit die Feldspathkalifrage *ad calendas graecas* vertagt und alle Vorschläge, welche die Extraction des Kalis aus dem Feldspath zum Zwecke hatten, haben heute nur noch historisches Interesse zu beanspruchen. Es seien daher nur die wichtigeren dieser Vorschläge angeführt.

1) Nach Scattergood (Jahresbericht 1864 p. 199) finden sich in dem Grünsande von New-Jersey 5,01—6,84 Proc. Kali.

2) Alex. Müller fand in einem schwedischen Mergel 4,8 Proc. Kali, in einem braunen Thone 3,9 Proc. davon.

Techn. 214 iyb

Wagner

Entliehen!

Techn. 214 iyb

Wagner

Einliefern!

Techn. 214 iyb

Wagner

Einliefern!

Techn. 214 iyb

Wagner

Erlischen!

theilungen von E. Reichardt und F. Bischof folgende Notizen über die Aufschliessung und die Lagerungsverhältnisse des Stassfurter Salzsteinlagers gegeben.

Die südliche Hälfte des grossen norddeutschen Beckens ist die Lagerstätte reicher Steinsalzlager. Diese Hälfte wird durch den Harz in zwei Becken, das Thüringer und das Magdeburg-Halberstädter Becken, getheilt, das Thüringer Becken aber noch durch das Kyffhäuser Gebirge in ein Süd- und Nordthüringer Becken getrennt. Als die Salinentechnik mit schwachen Soolen sich nicht mehr begnügen wollte, bereits auch im Thüringer Becken bei Artern, Stotternheim und Buffleben Steinsalz erbohrt worden war, wendete man sich dem Magdeburg-Halberstädter Becken zu und bestimmte Stassfurt zur Niederbringung eines Bohrloches behufs Aufsuchung von Steinsalz. Der Erfolg war ein überaus günstiger, in den Jahren 1839 bis 1843 ward das Salzlager erbohrt und 1851 bis 1856 durch die beiden Schächte von der Heydt und von Manteuffel erschlossen. Später wurden auch auf anhaltischem Gebiete (Saline Leopoldshall) zwei Schächte eröffnet. Der unter einem steilen Winkel einfallende Salzstock wurde auf preussischem Gebiete erst in 816 Fuss Tiefe gefunden, im anhaltischen Schachte dagegen bereits in 480 Fuss Tiefe angehauen.

Was die Beschaffenheit und die Zusammensetzung des Salzstockes betrifft, so hat man es in Stassfurt mit einem 1200 Fuss mächtigen Salzlager zu thun, welches nach seiner chemischen Zusammensetzung in vier Abtheilungen gebracht werden kann. Die liegendste Schicht besteht aus einer 685 Fuss mächtigen Lage reinen Steinsalzes. Hierauf folgt eine 200 Fuss mächtige Schicht unreinen Steinsalzes, welches schon leichtlösliche Verbindungen aufgenommen hat, ohne jedoch den Charakter des Steinsalzes eingebüsst zu haben. Dann folgt eine 180 Fuss mächtige Schicht, in welcher neben Steinsalz die schwefelsauren Verbindungen vorwalten, und die obere Lage von 135 Fuss Mächtigkeit, das sogenannte Abraumsalz, wird durch ein buntes Gemisch von Steinsalz, Bittersalz und Kalisalzen ausgefüllt. Die Regelmässigkeit der gesammten Ablagerung, die Aufeinanderfolge der verschiedenen Salze nach ihrer Löslichkeit, die nach chemischer Thätigkeit geordnete Gruppirung der einzelnen Stoffe führt zu der Ueberzeugung, dass man sich im Stassfurter Salzlager in einer trocknen Salzmasse befindet, welche einst in Wasser gelöst war. Wie heute noch der Verdunstungsprocess in seiner Thätigkeit und mit seinen Ergebnissen im Eltonsee, im todten Meere, im Salzsee der Mormonen bei Utah im Osten von dem Felsengebirge in Nordamerika, an der Ostseite des Caspischen Sees [1]) und in

1) Der Caspische See bietet ein belehrendes Beispiel der Bildung eines derartigen Salzlagers. Der langgestreckte See hat an seiner Ostseite den Kara-Bogas, einen mehr gerundeten Nachbarsee oder eine Nebenabtheilung, welche

den Salzgärten des Mittelmeeres zu beobachten ist, so erscheint das Stassfurter Salzlager als das Produkt eines bereits beendigten Abscheidungsprocesses, welches beim Meerwasser im Kleinen durch J. Usiglio[1]) und Balard[2]) studirt worden ist.

Die über dem Steinsalze (der Anhydrit-Region) liegenden Schichten sind

a) die Polyhalit-Region, die unmittelbar über dem Steinsalze liegt. Das Chlornatrium prädominirt zwar noch, doch finden sich demselben schon grössere Mengen leichtlöslicher und zerfliesslicher Chlormetalle beigemengt, der Anhydrit geht in Polyhalit über mit der Formel:

$$(KO, SO_3 + MgO, SO_3 + 2CaO, SO_3) + 2HO;$$

b) die Kieserit-Region ist durch das Vorkommen des in technischer Hinsicht überaus wichtig gewordenen Kieserit, $MgO, SO_3 + HO$, charakterisirt;

c) die Carnallit-Region, welche die eigentlichen Kalisalzmineralien und ausserdem noch zerfliessliche Chlor- und Brommetalle enthält, besteht aus einer Reihenfolge buntgefärbter Salzschichten von einer Stärke von 3 Centim. bis 1 Meter. Die wichtigsten der in dieser Region vorkommenden Kalimineralien, die den Ausgangspunkt der modernen Kaliindustrie ausmachen, sind:

1) der Carnallit, $KCl, 2MgCl + 12HO$, in 100 Theilen enthaltend

Chlorkalium	26,76
Chlormagnesium (mit etwas Brommagnesium)	34,50
Wasser	38,74
	100,00

durch Landzungen so weit von dem Hauptgewässer abgeschnitten ist, dass nur ein Verbindungscanal von etwa 100 Meter Breite und 1,6 Meter Tiefe übrig bleibt. Der Kara-Bogas ist den austrocknenden Nord- und Ostwinden besonders ausgesetzt, sein Wasser verdunstet daher rasch, wird aber in demselben Maasse aus dem Caspischen See immer wieder ergänzt und es geht die Verdunstung und der Wiederersatz so rasch, dass in dem Canal immer eine bedeutende Strömung herrscht. Nach der übergehenden Wassermenge, welche $3^1/_2$ Proc. Salz in Lösung hält, hat man nun geschätzt, dass täglich 60,000 Centner neues Salz nach der grossen Abdampffanne hinüberbefördert werden; dies macht im Jahre 22,000,000 Centner. Bei solcher Zufuhr muss sich schliesslich die ganze Vertiefung mit ausgeschiedenem festen Salze ausfüllen, das schon jetzt in unbekannter Mächtigkeit den Boden des Kara-Bogas bildet, während die ganze Umgebung dergestalt mit Salz imprägnirt ist, dass keine Spur von Thier- und Pflanzenleben dort bestehen kann. Liegt die Salzpfanne einmal trocken, so werden die Winde auch nach und nach für eine Sand- und Erdbedeckung sorgen, bis vielleicht in ferner Zukunft diese Sparkammer der Natur den Menschen ebensowohl zu Statten kommen wird, wie der Gegenwart der grosse Fund in Stassfurt.

1) Annal. de chimie et de phys. (3) XXVII p. 172; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1849 p. 643

2) Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 567; Jahresbericht 1865 p. 296.

es finden sich ausserdem darin noch kleine Mengen von Rubidium, Caesium und Thallium. Der Carnallit lässt sich nicht umkrystallisiren, beim Behandeln mit heissem Wasser bleibt das Chlormagnesium gelöst und Chlorkalium scheidet sich aus;

2) der Sylvin (Leopoldit, Hövelit, Schätzellit), KCl, der als secundäres Produkt auftritt und durch Auswaschen des Chlormagnesiums der Carnallite entstanden ist. In gleicher Weise mag auch der in enormen Mengen vorkommende Sylvin von Kalusz in Galizien sich gebildet haben;

3) der Kainit (in der Carnallit- und in der Kieserit-Region, hauptsächlich aber in ersterer und zwar im Hangenden der Kalisalze über dem Carnallit, vorkommend) hat die Formel:

$$(KO, SO_3 + MgO, SO_3 + MgCl) + 6HO$$

und besteht in 100 Theilen aus

Chlormagnesium	18,95
schwefelsaurer Magnesia	25,24
schwefelsaurem Kali	36,34
Wasser	19,47
	100,00

4) der Schoenit oder Pikromerit ist ein secundäres Produkt und bildet sich α) durch die Einwirkung des Wassers auf Kainit, durch Austreten von Chlormagnesium, oder β) neben Carnallit aus Kieserit und Sylvin. Seine Formel ist:

$$(KO, SO_3 + MgO, SO_3) + 6HO$$

und seine procentische Zusammensetzung:

schwefelsaures Kali	43,18
schwefelsaure Magnesia	29,85
Wasser	26,97
	100,00

Seine Bildung aus Kainit (α) und aus Sylvin und Kieserit (β) lässt sich durch nachstehende Gleichungen (wobei das Krystallwasser weggeblieben ist) veranschaulichen:

$$(\alpha)\ \underbrace{(KO, SO_3 + MgO, SO_3 + MgCl)}_{\text{Kainit.}} - \underbrace{MgCl}_{\text{Chlormagnesium.}} = \underbrace{KO, SO_3 + MgO, SO_3}_{\text{Schoenit.}}$$

$$(\beta)\ \underbrace{4MgO, SO_3}_{\text{Kieserit.}} + \underbrace{3KCl}_{\text{Sylvin.}} = \underbrace{2\,(KO, SO_3 + MgO, SO_3)}_{\text{Schoenit.}} + \underbrace{(KCl + 2MgCl)}_{\text{Carnallit.}}$$

Von grosser Tragweite für die Darstellung der Kalisalze ist der Umstand, dass die Schwefelsäure des Schoenits durch weitere und fortgesetzte Einwirkung von Chlorkalium gänzlich in schwefelsaures Kali übergeführt werden kann.

Ausser den vorstehend genannten vier Kalimineralien finden sich in der Carnallit-Region noch die beiden Mineralien Tachhydrit, $CaCl, 2MgCl + 12HO$ und der Boracit (oder Stassfurtit), $(6MgO, 8BO_3) + MgCl$ (mit 62,57 Proc. Borsäure).

Das Gemenge dieser Salze bildet das Stassfurter Abraumsalz, welches nach einer Analyse von Peters[1]) (1860) annähernd zusammengesetzt ist aus

Chlorkalium	19,16 (= 12,1 Kali)
Chlornatrium	32,84
Chlormagnesium	17,08
schwefelsaurer Magnesia	15,09
schwefelsaurem Kalk	2,04
Sand	2,71
Wasser und andern Stoffen	11,08
	100,00

Nach F. Michels[2]) bestehen die rohen Abraumsalze, wie sie von den Gruben der Fabrik geliefert werden, im Durchschnitte aus etwa

50—55 Proc. Carnallit (= 13—14 Proc. KCl),
25—30 ,, Steinsalz,
10—15 ,, Kieserit und Kainit,
Rest Anhydrit, Thonschlamm etc.

Zu Kalusz in Galizien, in der Nähe der Lemberg-Czernowitzer Bahn kommt Sylvin in grosser Menge im Hangenden des obern Salzthonlagers vor[3]). Auch zu Maman in Persien kommt nach A. Göbel Carnallit vor.

§. 3.

Die Anfänge der Stassfurter Kalisalzindustrie stammen aus dem Jahre 1861, in welchem fast gleichzeitig die ersten beiden Fabriken von Chlorkalium aus den Abraumsalzen von Adolph Frank und H. Grüneberg gegründet wurden. Kaum waren drei Jahre verstrichen, als anstatt jener zwei Fabriken deren achtzehn bestanden. Die Produktion von Chlorkalium war bald eine so grosse, dass in Stassfurt bereits 1864 mehr Kalisalz dargestellt wurde, als in der Welt zu consumiren war. Alle Häfen, und keineswegs allein die continentalen, waren überfüllt mit Chlorkaliumlagern, das Chlorkalium wurde bald zu einem Preise weit unter dem Darstellungspreise verschleudert und hierdurch eine Krisis hervorgerufen, die einer Anzahl der jüngeren Fabriken das Leben kostete. Gegenwärtig existiren in Stassfurt und Leopoldshall gegen 12 Fabriken, die sich mit der Verarbeitung der Abraumsalze (auf Chlorkalium, schwefelsaures Kali, Magnesiapräparate, Glaubersalz, Borsäure, Düngesalze, Brom und Brompräparate) befassen[4]).

1) Jahresbericht 1861 p. 216; vergl. auch C. Schrader's Analyse des Abraumsalzes, Jahresbericht 1862 p. 218.

2) Jahresbericht 1865 p. 284.

3) Vergl. Tschermak's Mittheilungen im Journ. f. pract. Chemie CIII p. 250.

4) Ueber die statistischen Verhältnisse der Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze in Stassfurt, Leopoldshall, Baderberg und Kalk bei Cöln im Jahre 1867 vergl. Amtl. Special-Katalog des norddeutschen Bundes für die Pariser Ausstellung; Berlin 1867 p. 198, 199, 306, 307.

Die Fabrikation der Kalisalze aus den Salzmineralien der Stassfurter Carnallit-Region zerfällt

α) in die Darstellung von Chlorkalium;
β) „ „ „ „ schwefelsaurem Kali;
γ) „ „ Fabrikation von Potasche.

α) Darstellung von Chlorkalium. Nach dem ursprünglichen (1861 patentirten) Verfahren A. Frank's wurden die Abraumsalze im Flammenofen mit oder ohne Wasserdampf einem Glühprocesse unterworfen und dann mit Wasser extrahirt. Aus der Lauge sollte durch Eindampfen und Aussoggen das Chlorkalium gewonnen werden. Diesem sinnreichen Verfahren liegt die Thatsache zu Grunde 1) dass der Carnallit des Abraumsalzes durch Wasser in Chlorkalium und Chlormagnesium sich spaltet und 2) letzteres beim Glühen in Wasserdampf sich zersetzt in Salzsäure, die entweicht, und in zurückbleibende Magnesia:

$$\underbrace{(KCl, 2\,MgCl)}_{\text{Carnallit.}} + 2\,HO = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkalium.}} + \underbrace{2\,ClH}_{\text{Salzsäure.}} + \underbrace{2\,MgO}_{\text{Magnesia.}}$$

Beim Betrieb im Grossen gab das Verfahren jedoch ungenügende Resultate. In Folge des Vorhandenseins anderer Chlormetalle in dem Abraumsalze (Chlornatrium und Tachhydrit) geht die Zersetzung des Carnallits nur partiell und äusserst langsam vor sich. Ausserdem giebt der Kieserit des Abraumsalzes zur Bildung von Schoenit oder Pikromerit Veranlassung, welches Doppelsalz das erhaltene Chlorkalium verunreinigt. Endlich findet sich dem Chlorkalium noch fast alles Chlornatrium beigemengt, das in dem Abraumsalz sich fand.

Es war eine glückliche Idee Grüneberg's, vor der Verarbeitung der Abraumsalze deren Bestandtheile einer mechanischen Separation zu unterwerfen. Die Grundzüge dieses Verfahrens sind folgende: Das Abraumsalz besteht der Hauptsache nach aus den drei Salzen,

dem	Carnallit mit dem spec. Gew.	1,618
„	Kochsalz „ „ „ „	2,200
„	Kieserit „ „ „ „	2,517

Wenn das Abraumsalz grob gemahlen und zu verschiedenen Kornsorten gleicher Grösse gesiebt wird, so lassen sich die einzelnen Salze dem specifischen Gewichte nach trennen in Apparaten, wie sie im Bergwesen zur Trennung der Erze von der Gangart (vergl. Bd. I p. 10) benutzt werden. Anstatt Wasser, welches die Salze während des Setzprocesses lösen würde, wird eine gesättigte Chlormagnesiumlösung, die als letzte Mutterlauge massenhaft erhalten wird und keinen Einfluss auf die zu scheidenden Salze ausübt, angewendet[1]). Der Carnallit, als das specifisch leichteste der Abraumsalzbestandtheile, bildet nach der Setzung die obere Schicht der gesetzten Salze, das Kochsalz die mittlere und der

1) Eine Beschreibung des Grüneberg'schen Setzapparates giebt H. Stöss in der Deutschen Ausstellungs-Zeitung, Paris 1867 No. 14.

Kieserit die unterste Lage. Die drei Schichten werden durch sauberes Abheben getrennt. Die Carnallitlage wird zur Chlorkaliumfabrikation verwendet. Das Kochsalz, die mittlere Schicht, ist so frei von Kali, dass es direct verwendet werden kann. Der Kieserit endlich geht, nachdem er durch Waschen mit kaltem Wasser von dem anhängenden Kochsalz befreit worden ist, in die weiter unten zu beschreibende Fabrikation von schwefelsaurem Kali über.

Die meisten Fabriken in Stassfurt verarbeiten jedoch die Abraumsalze so, wie sie von der Grube geliefert werden, und zwar nach folgendem Verfahren (wie es von F. Michels, Fuchs und Stromeyer[1]) beschrieben wurde), das aus fünf auf einander folgenden Operationen besteht. 1) Auslaugen des Carnallits mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge heissen Wassers, wodurch hauptsächlich nur Chlorkalium und Chlormagnesium gelöst werden, die grösste Menge des Kochsalzes und der schwefelsauren Magnesia aber zurückbleibt; 2) Auskrystallisiren des Chlorkaliums durch Abkühlung; 3) Abdampfen und Abkühlung der Mutterlauge, wodurch eine zweite Krystallisation von Chlorkalium erhalten wird; 4) nochmaliges Abdampfen und Abkühlung der Mutterlaugen, wo das Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium ($KCl, 2\,MgCl + 12\,HO$), künstlicher Carnallit, erhalten wird, welcher dann ebenso wie der natürliche verarbeitet wird; 5) Auswaschen des Chlorkaliums, Trocknen und Einpacken.

Fig. 1.

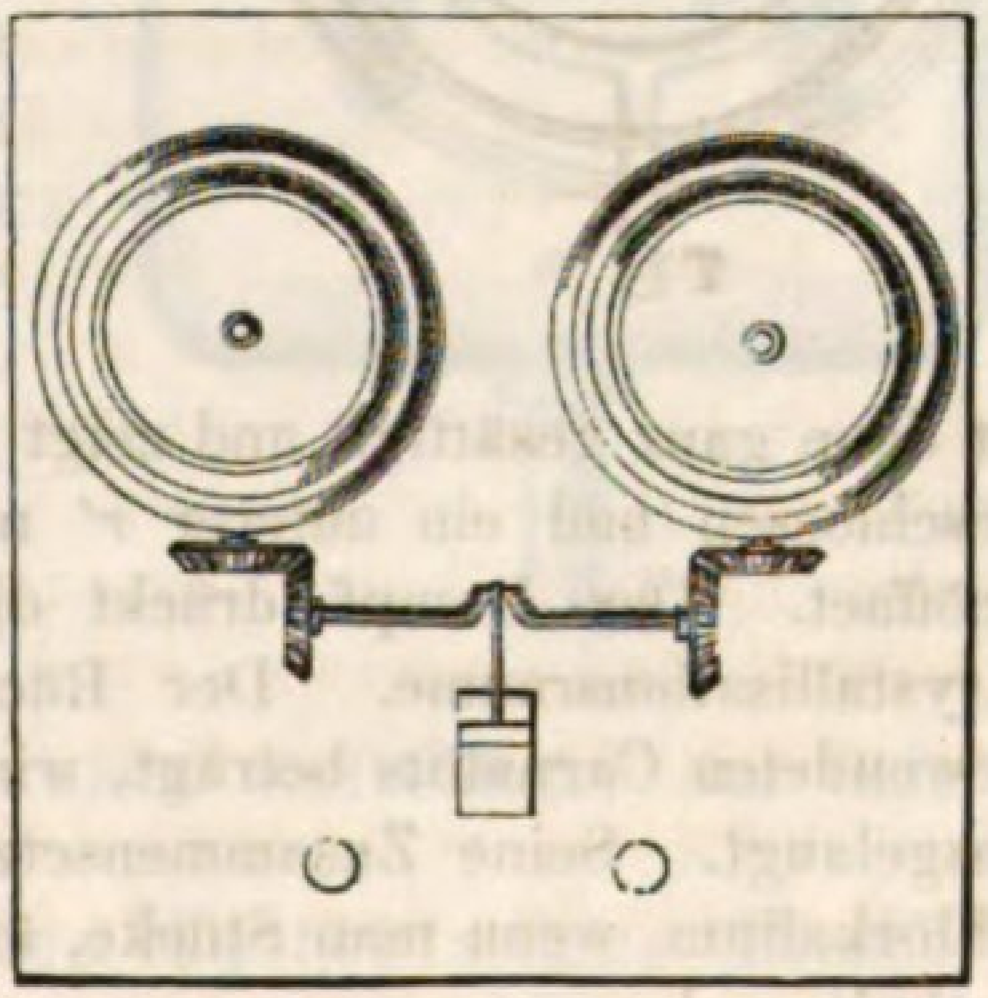
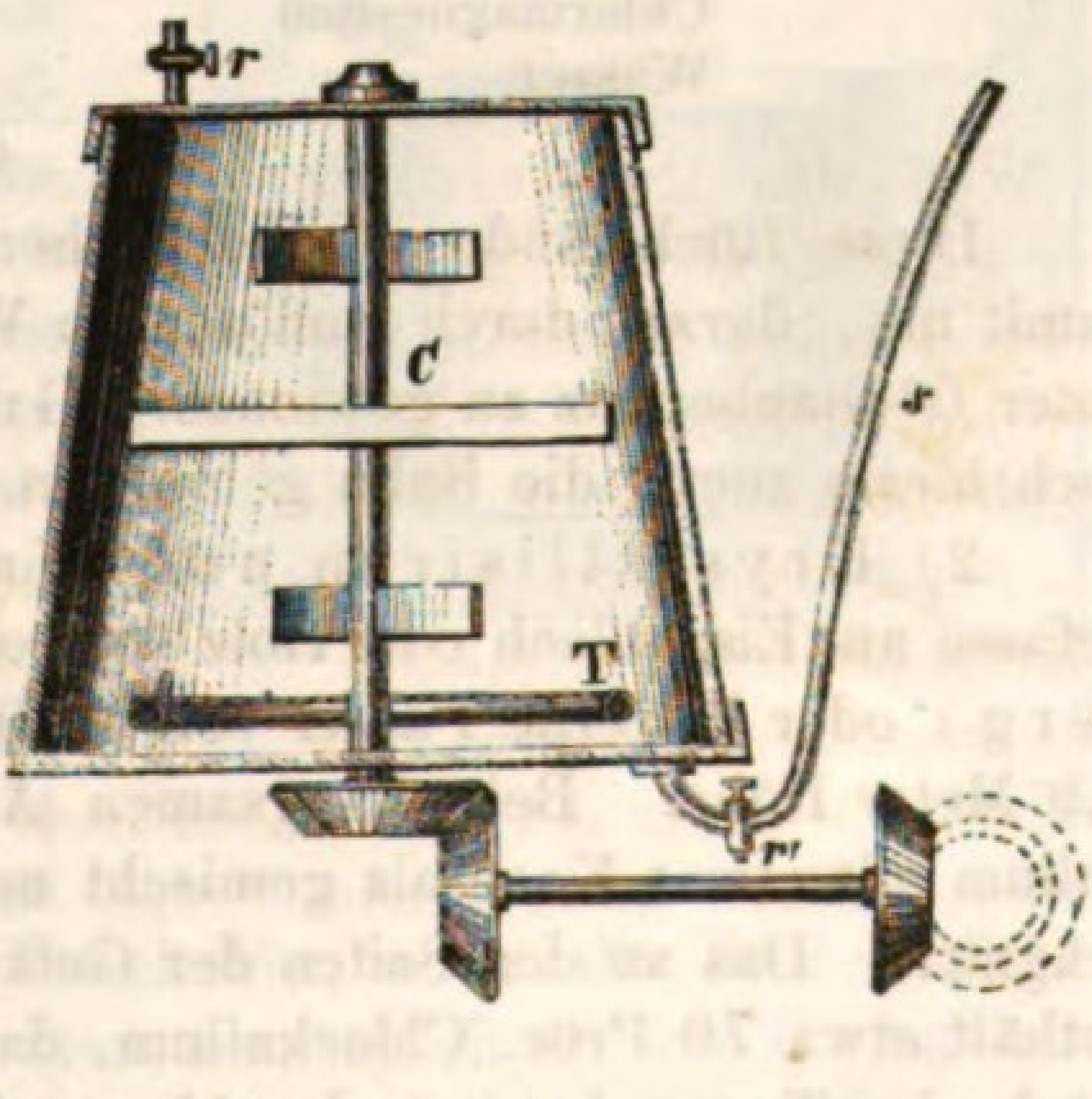


Fig. 2.

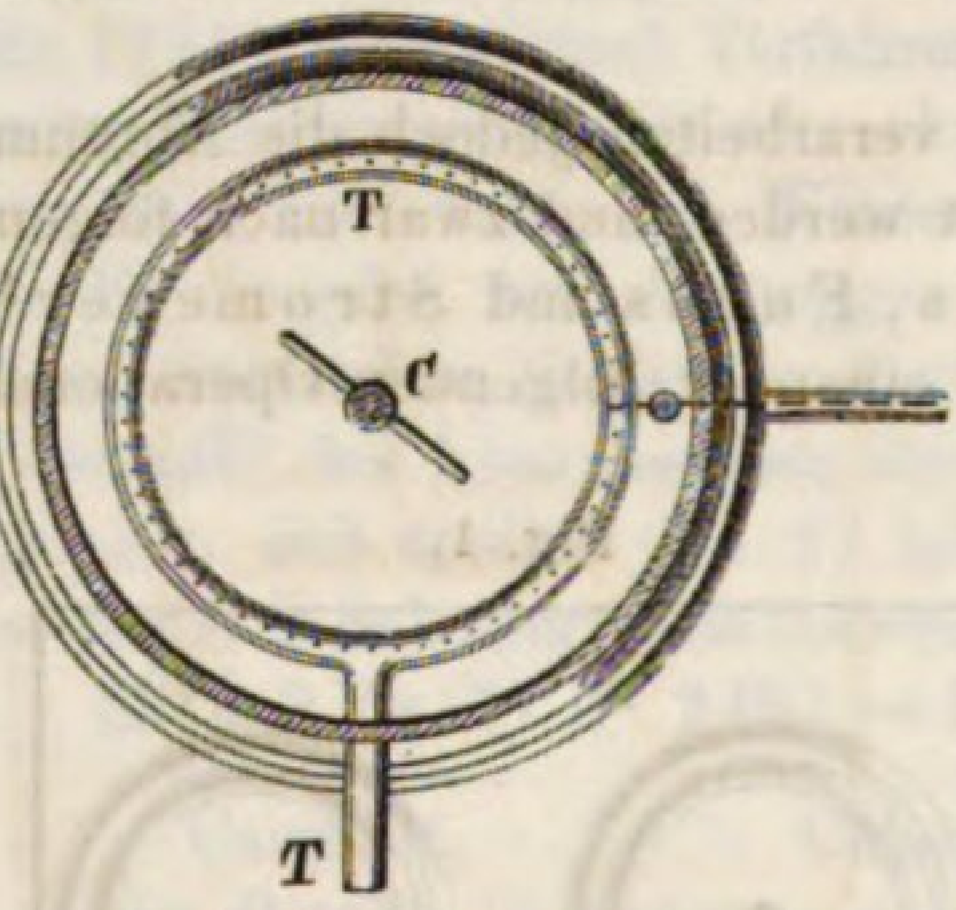


1) Auslaugen des Carnallits. Der Carnallit wird aus den Wagen sogleich in gusseiserne Auslaugegefässe gebracht und mit $^3/_4$ seines Gewichts von Wasser, welches zum Waschen von Chlorkalium gedient hat und viel Kochsalz und etwas Chlorkalium enthält, übergossen und dann durch ein

1) Jahresbericht 1865 p. 284, 290; 1866 p. 210.

ringförmiges Rohr *T* (Fig. 3) Dampf von 120° C. hineingeleitet. In der Fabrik von Grüneberg, wo man den Carnallit in Stücken anwendet, fassen die Bottiche nur 2,5 Tonnen Carnallit, sind offen und ein Arbeiter rührt beständig darin, um die Auflösung zu beschleunigen. In der von Douglas, welche gemahlenen Carnallit verarbeitet, fassen die Bottiche (Fig. 1, 2 u. 3) 20 Tonnen davon, sind mit einem dicht schliessenden Deckel bedeckt, in welchem nur eine Oeffnung zum Entweichen des überflüssigen Dampfes befindlich ist. Eine von einer Dampfmaschine bewegte verticale eiserne Welle *C* mit Armen geht durch die Achse des Gefässes und bewegt das Salz beständig umher. Dies dauert etwa drei Stunden, worauf man zwei Tage ruhig stehen lässt. Die Auflösung ist dann ganz gesättigt und zeigt 32° B. Der obere Hahn *r* wird nun geschlossen und ein unterer *r'* mit einer auswärts gehenden Röhre *s* geöffnet. Der Dampf drückt die Lösung in diese hinauf nach dem Krystallisationsraume. Der Rückstand, welcher etwa 1/3 des angewendeten Carnallits beträgt, wird noch ein oder zwei Mal mit Wasser ausgelaugt. Seine Zusammensetzung schwankt etwas, ist reicher an Chlorkalium, wenn man Stücke, ärmer wenn man Pulver anwendet. Er enthält nach

Fig. 3.



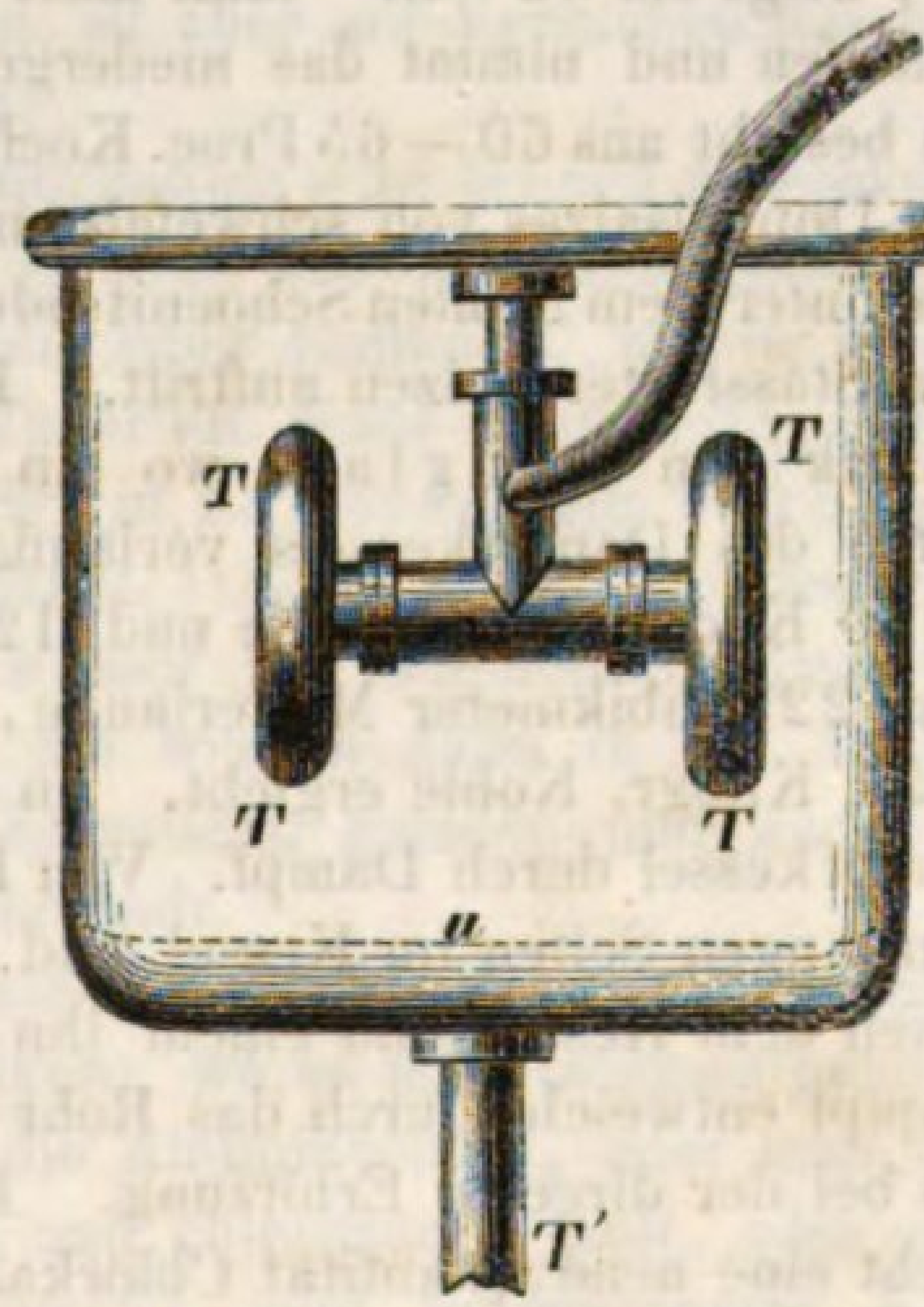
	Bischof	Grüneberg
Schwefelsaure Magnesia	33,9	30,35
Chlornatrium	54,1	50,55
Chlorkalium	3,1	5
Chlormagnesium	3,0	5
Wasser	5,6	5
	99,7	95,9

Diese Rückstände wurden bisher fortgeworfen. Man geht aber damit um, daraus durch Auflösen in Wasser und Abkühlen der Lösung unter 0° Glaubersalz zu gewinnen. Grüneberg und Vorster haben auch hierin zuerst die Bahn gebrochen.

2) Krystallisiren und Waschen. Die Krystallisationsgefässe aus Eisenblech oder Holz sind entweder flache Kästen (Grüneberg) oder hölzerne Fässer von 1,20 Meter Durchmesser und 1,5 bis 1,9 Meter Höhe. Beim langsamen Abkühlen krystallisirt das Chlorkalium mit etwas Kochsalz gemischt und stark mit Chlormagnesium imprägnirt. Das an den Seiten der Gefässe sich ansetzende ist reiner und enthält etwa 70 Proc. Chlorkalium, das Bodensalz unreiner (55 Proc.). Nach vier Tagen beträgt der Absatz in der Fabrik von Douglas in

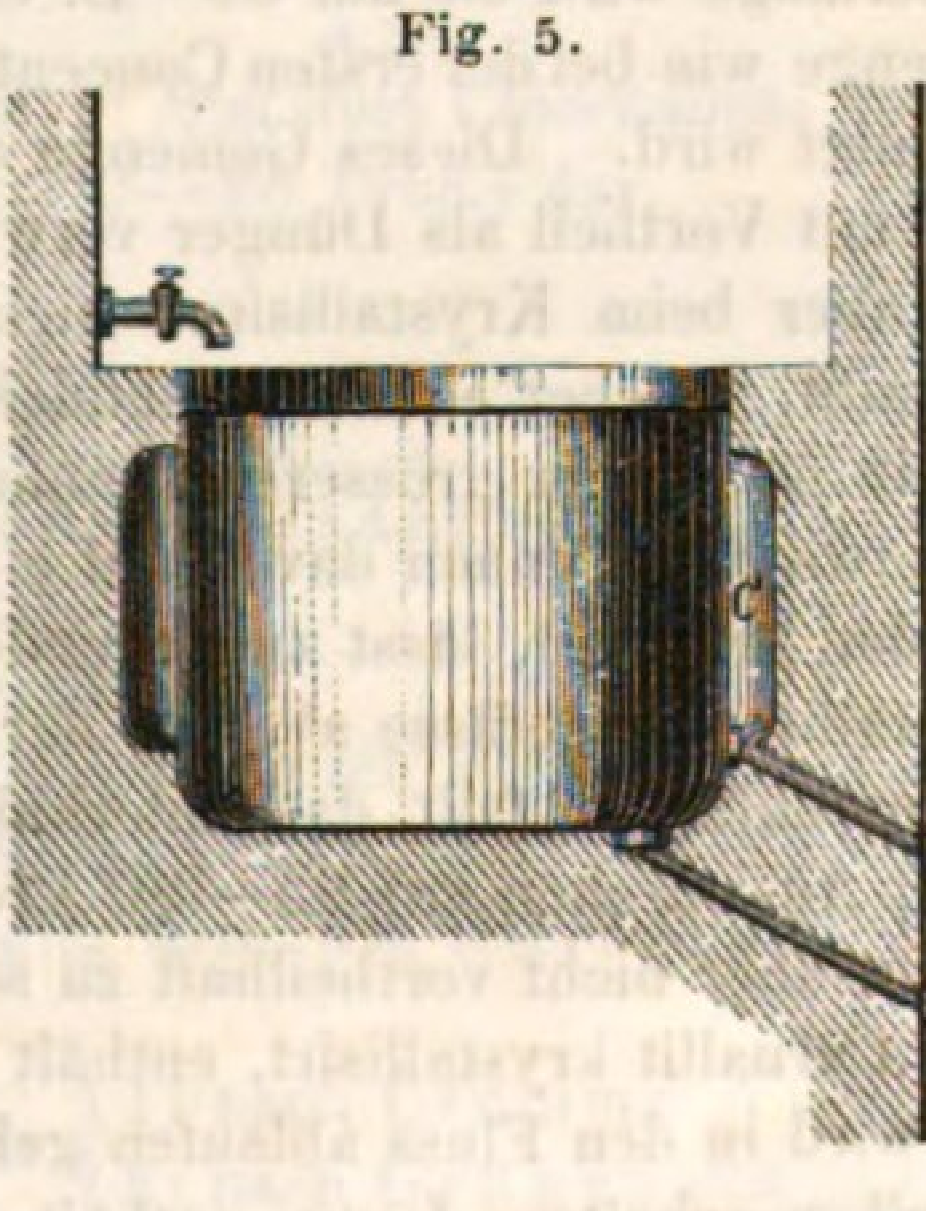
tiefen Krystallbottichen 7,5 Proc. des Carnallits oder 1500 Kilogr. von 20 Tonnen. In flachen Gefässen (Grüneberg) geht die Abkühlung schneller, das Salz ist feiner, was zu weiterer Verwendung vortheilhaft ist, aber es ist unreiner als das gröber krystallisirte von Douglas und verlangt längeres und sorgfältigeres Auswaschen. Letzteres geschieht in flachen Kästen von Eisenblech mit geneigtem Boden. Man nimmt dazu reines Wasser, welches man eine Stunde darauf stehen lässt und dann abzapft. Dieses Wasser dient, wie oben erwähnt, zum Auskochen des Carnallits. Eine einzige solche Waschung bringt das grob krystallisirte von den Seiten der Gefässe auf 80 Proc. Chlorkalium, das fein krystallisirte verlangt zwei bis drei Waschungen. Die meisten Fabriken liefern das Salz mit diesem Gehalt von 80 Proc., einige wenige treiben es auf 85 bis 87. Ueber diesen Gehalt ist es nicht vortheilhaft, das Salz anzureichern.

Fig. 4.



3) Eindampfen der ersten Mutterlauge. Dieselbe geschieht in eisernen Pfannen von verschiedener Grösse. In der Fabrik der englischen Compagnie dienen dazu zwei sehr grosse von 16 Meter Länge, welche durch die verlorene Hitze eines Dampfkessels erwärmt werden. In anderen werden kleinere von 6—8 Meter direct durch Braunkohlen erhitzt. Letztere kommen in der Nähe von Stassfurt vor und werden durch Tagebau gewonnen. Sie sind sehr billig, 5 Fr. 75 Cts. die Tonne, brennen jedoch ziemlich schwierig und man giebt ihnen meistens einen Zusatz von $^1/_{13}$ bis $^1/_{10}$ ihres Gewichts an Steinkohle, wovon die Tonne auf 16 Fr. zu stehen kommt. Einige Fabriken, namentlich die von Grüneberg, wenden jedoch Braunkohle allein an. Da beim Eindampfen reichlich

Fig. 5.



Kochsalz niederfällt, welches am Boden festbrennen könnte, so lässt man die Flammen nur seitlich die Wände des Kessels (wie Fig. 5 zeigt) umspülen und rührt beständig um, damit sich an diesen das Salz nicht festsetzt. Nachdem die Lauge auf etwa $^2/_3$ ihres Volumens eingedampft ist, zeigt sie 33° B. Man lässt sie dann in die Krystallisationsgefässe ablaufen und nimmt das niedergefallene Salz aus den Pfannen heraus. Es besteht aus 60 — 65 Proc. Kochsalz, 6 Proc. Chlorkalium und 30 Proc. des Doppelsalzes von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali, das unter dem Namen Schoenit oder Pikromerit auch fertig gebildet unter den Stassfurter Salzen auftritt. Es wird als Dünger verwandt. In der Fabrik von Douglas, wo ein Theil der Lauge durch die verlorene Hitze des Dampfkessels vorläufig eingedampft wird, gebraucht man 1250 Kilogr. Braunkohle und 120 Kilogr. Steinkohle zum Eindampfen von 22 Kubikmeter Mutterlauge, was 5,15 Liter verdampftes Wasser auf 1 Kilogr. Kohle ergiebt. In einigen Fabriken erhitzt man die Abdampfkessel durch Dampf. Vier Röhren T (Fig. 4) liegen dazu parallel den langen Seiten im Kessel und öffnen sich dann in den Raum U zwischen dem Kessel und einem ihn umgebenden Mantel. Der unbenutzte Dampf entweicht durch das Rohr T'. Die Concentration geht schneller als bei der directen Erhitzung. Die Krystallisation der zweiten Lauge giebt eine neue Quantität Chlorkalium, welches aber nur 50 — 60 Proc. enthält und 2—3 Waschungen erfordert, um auf 80 gebracht zu werden.

4) und 5) Behandlung der zweiten Mutterlauge, Trocknen und Einpacken des Chlorkaliums. Die zweite Mutterlauge wird bis auf 35° B. concentrirt, wobei ein ähnliches Salzgemenge wie bei der ersten Concentration niederfällt, welches mit diesem vereinigt wird. Dieses Gemenge enthält dann gegen 10 Proc. Kali und wird mit Vortheil als Dünger verwandt. Diese concentrirte Lauge giebt nun aber beim Krystallisiren nicht Chlorkalium, sondern künstlichen Carnallit, welcher ebenso behandelt wird wie der natürliche, nur ist die Arbeit bei seiner grösseren Reinheit viel einfacher und rascher. Man löst etwa drei Tonnen davon auf einmal in heissem Wasser auf, was drei Stunden erfordert, lässt zwei Stunden ruhig stehen und zapft dann in die Krystallisationsgefässe ab. Da der künstliche Carnallit nur wenig Kochsalz enthält, so fällt das Chlorkalium viel reiner aus und man kann es durch Auswaschen auf 85—90 Proc. bringen. Darüber hinauszugehen, scheint aber nicht vortheilhaft zu sein. Die Lauge, woraus der künstliche Carnallit krystallisirt, enthält nur noch $^1/_2$ bis 1 Proc. Chlorkalium und wird in den Fluss ablaufen gelassen. Die von dem Wiederauflösen desselben erhaltene Lauge enthält nach Bischof:

Schwefelsaure Magnesia	2,5
Chlornatrium	0,2
Chlorkalium	2,3
Chlormagnesium	30,2
Wasser	64,2
	99,4

Man lässt sie jetzt noch fortlaufen, ist aber mit Versuchen beschäftigt, daraus Magnesiasalze darzustellen.

Das durch Waschen gereinigte Chlorkalium wird schnell getrocknet, entweder in einem Flammenofen, wo es eine schwache Calcination erleidet, oder auf dem metallenen Boden einer Kammer, welche durch Röhren erhitzt wird, die durch die Feuerluft eines Braunkohlenfeuers geheizt werden. 6 Tonnen Salz werden in 24 Stunden mit 600 Kilogr. Braunkohle von zwei Arbeitern getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Salz zerdrückt, gesiebt und in Fässer von Tannenholz gepackt, welche etwa 500 Kilogr. enthalten. Sie werden dann in der Fabrik selbst auf Waggons der Magdeburger Eisenbahn geladen und nach den verschiedenen europäischen Märkten versandt.

Das käufliche Chlorkalium, welches 80—86 Proc. KCl. enthält, wandert entweder in die Salpeterfabriken, wo es mit Natronsalpeter in Kalisalpeter umgesetzt wird, oder in die Alaunfabriken, oder man verwendet es zur Darstellung von chrom- und chlorsaurem Kali, oder endlich dient es zur Fabrikation von schwefel- und kohlensaurem Kali. A. Frank fand 1864 in einer guten Sorte Chlorkalium:

Chlorkalium	86,14
Chlornatrium	10,94
Schwefelsaure Magnesia	0,26
Unlösliches	0,45
Wasser	4,29

Gegenwärtig (1869) stellt man in Stassfurt Chlorkalium in verschiedenen Concentrationsgraden (von 50—98 Proc.) dar.

§. 4.

β) Darstellung von schwefelsaurem Kali. Das schwefelsaure Kali lässt sich darstellen

a) aus Chlorkalium und Schwefelsäure;

b) aus Chlorkalium und Schwefelkies, durch den Longmaid'schen Röstprocess (siehe Sodafabrikation) und in vielen Fällen der chlorirenden Röstung in der Metallurgie, wenn das bisher übliche Kochsalz durch Chlorkalium ersetzt wird;

c) aus Chlorkalium und Kieserit { 1) nach Clemm; 2) nach Grüneberg;

d) aus dem Kainit.

Die Umsetzung von Chlorkalium in schwefelsaures Kali durch Glaubersalz, die wiederholt zur Darstellung von schwefelsaurem Kali

versucht wurde, hat sich im Grossen als nicht praktisch erwiesen, weil die beiden Sulfate der Alkalien allzugrosse Neigung haben, sich mit einander zu einem Doppelsalze zu verbinden. Die sub a und b genannten Methoden können nur unter gewissen Bedingungen mit Gewinn ausgeübt werden. In England stellt man nach den Mittheilungen von Lunge[1]) jedoch fabrikmässig schwefelsaures Kali aus dem Chlorkalium (der Kelpfabriken) und aus Schwefelsäure dar. Dies geschieht genau in derselben Weise, wie die Umwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz bei der Sodafabrikation, und in den identischen Apparaten und Oefen. Für die Zersetzung des Chlorkaliums scheint eine höhere Temperatur als für die des Chlornatriums erforderlich zu sein; zwar ist dies in den betreffenden Fabriken vielleicht kaum bemerkt worden, weil man sich genau derselben dicken gusseisernen Schalen wie beim Sodaprocess bediente; aber es liegt die Thatsache vor, dass eine französische Sodafabrik, welche ihr Salz in Bleipfannen zersetzt, auch Chlorkalium darin zu behandeln versucht hatte und durch das Schmelzen der Pfanne daran verhindert wurde.

Eine weit grössere Bedeutung als die vorstehenden Methoden haben die sub c und d angeführten Verfahren, das Kalisulfat mit Hülfe der Schwefelsäure des Kieserits darzustellen.

Verfahren nach Clemm[2]). Wenn man nach der Patentbeschreibung Clemm's vom Jahre 1863 eine Lösung von Chlorkalium und Kieserit einem Druck von 10 Atmosphären aussetzt, so schlägt sich alles Kali als schwefelsaures Kali oder vielmehr als Schoenit nieder:

$$KCl + 2\,MgO, SO_3 = MgCl + (KO, SO_3 + MgO, SO_3),$$

während Chlormagnesium in Lösung bleibt. Der so entstandene Schoenit soll dann ohne Weiteres zur Potaschebereitung dienen, während Merle[3]) es vorzieht, vor der Umwandlung in Potasche (nach dem Leblanc'schen Processe) eine Anreicherung des Kalisulfates vorzunehmen. Dies geschieht durch Wiederauflösen des Salzes. Ein zweimaliges Umkrystallisiren genügt, um ein Gemenge von Kalisulfat mit Schoenit zu erhalten, welches auf 80 Proc. Kalisulfat nur 20 Proc. schwefelsaure Magnesia enthält.

Verfahren von Grüneberg. Das wichtige Problem, das Chlorkalium der Stassfurter Carnallite durch die Schwefelsäure des Kieserits in schwefelsaures Kali überzuführen, ist zuerst in befriedigender Weise von Grüneberg gelöst worden. Die Hauptgrundzüge des sinnreichen Verfahrens sind folgende:

1) Man beginnt mit der Darstellung von Schoenit (vergl. S. 6)

1) Jahresbericht 1866 p. 217.
2) Jahresbericht 1864 p. 257.
3) Jahresbericht 1865 p. 297.

und gleichzeitig auch von Carnallit, indem man Chlorkalium und Kieserit heiss löst und die Lösung krystallisiren lässt:

$$\left.\begin{array}{l}4 \text{ Aeq. Kieserit} \\ 3 \;\text{,,}\; \text{Chlorkalium}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}2 \text{ Aeq. Schoenit,} \\ 1 \;\text{,,}\; \text{Carnallit;}\end{array}\right.$$

2) Beide Salze, der Schoenit und der künstliche Carnallit werden durch Krystallisation geschieden und ersteres nach folgendem (mir von Grüneberg angegebenem) Schema mit Chlorkalium zerlegt:

$$\left.\begin{array}{l}4 \text{ Aeq. Schoenit} \\ 3 \;\text{,,}\; \text{Chlorkalium}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}4 \text{ Aeq. Kalisulfat,} \\ 2 \;\text{,,}\; \text{Schoenit,} \\ 1 \;\text{,,}\; \text{Carnallit}^{1)}.\end{array}\right.$$

3) Die einzelnen Salze werden durch Krystallisation getrennt und das zuerst sich ausscheidende Kalisulfat durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt.

Wie weit die Anreicherung des Kalisulfates aus dem Schoenit durch blosses Umkrystallisiren desselben und ohne Chlorkaliumzusatz (siehe oben Merle's Angaben) getrieben werden kann, ist noch zu ermitteln. Es scheint aber festzustehen, dass in dem zur Potaschenfabrikation bestimmten schwefelsaurem Kali ein einige Procente betragender Schoenitgehalt nicht ungern gesehen wird.

Kalisulfat aus dem Kainit. Seitdem der Kainit (vergl. S. 6) in dem Hangenden der Kalisalze der Carnallit-Region massenhaft gefunden worden[2]), dient auch er zur Darstellung von schwefelsaurem Kali. Zu dem Ende wird der Kainit mit Wasser behandelt und dadurch in Folge Austretens von Chlormagnesium in Schoenit übergeführt:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Kainit } KCl, 2\,MgO, SO_3 \\ \textit{minus}\text{ Chlormagnesium } MgCl\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{Schoenit } KO, SO_3 + \\ MgO, SO_3\end{array}\right.$$

Der Schoenit wird dann mit Chlorkalium (nach Grüneberg's Verfahren) in Kalisulfat umgewandelt.

Das schwefelsaure Kali ist entweder Zwischenprodukt für die Potaschendarstellung oder Handelsartikel für die Alaunfabrikation oder endlich einer der wichtigsten Bestandtheile der Kalidüngerfabrikate.

§. 5.

γ) Darstellung von kohlensaurem Kali (Mineralpotasche). Behufs der technisch vortheilhaftesten Ueberführung von

1) Die diesem Schema zu Grunde liegenden Gleichungen sind durch Herrn Th. Schmidtborn festgestellt worden.

2) Der Kainit wurde am 13. April 1865 in grössern Massen gefunden und von da an datirt eine nahe Aera der Kaliindustrie; denn nun erst gelang es, schwefelsaure Kalipräparate (namentlich für Agriculturzwecke) billig darzustellen. Fabrikant H. Douglas, Besitzer der Leopoldshütte in Stassfurt-Leopoldshall, verarbeitete sofort 5000 Ctr. Kainit. Vergl. O. Cordel, Die Stassfurter Kalisalze in der Landwirthschaft, Aschersleben 1868 p. 7.

Chlorkalium und schwefelsaurem Kali in Potasche sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden, die aber zum kleinsten Theil nur realisirbar sind. Manche derselben sind jedoch ohne Widerrede einer Vervollkommnung fähig und dürfen deshalb hier nicht übergangen werden. Das einzige von der Praxis adoptirte Verfahren der Darstellung von Mineralpotasche ist eine Nachbildung des Leblanc'schen Sodabildungsprocesses. Es wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Nachstehende tabellarische Zusammenstellung soll einen Ueberblick über die beachtenswertheren der Vorschläge bezüglich der Fabrikation von Mineralpotasche geben.

I. Potasche direct aus Chlorkalium

1) mit Kieselflusssäure. Nachdem das Problem der billigen Darstellung von Kieselflusssäure durch Tessié du Motay[1]) gelöst worden ist, kann man aus einer Lösung von Chlorkalium durch Kieselflusssäure Kieselfluorkalium niederschlagen, welches durch Kalk in Aetzkali übergeführt wird. Das nebenbeifallende Kieselfluorcalcium dient entweder von Neuem zur Darstellung von Kieselflusssäure oder findet in der Glas- und Porcellanfabrikation[2]) Anwendung;

2) mit Flusssäure. Nach Weldon[3]) liesse sich aus gesättigter Chlorkaliumlösung mit Flusssäure Fluorkalium fällen, welches man durch Behandeln mit Kalk in Aetzkali umwandelt;

3) mit Thonerde und Kieselerde unter Mitwirkung von Wasserdämpfen. Vauquelin, Gay-Lussac und Thénard, Karsten[4]) und W. Gossage[5]) wollen aus Chlorkalium, Kieselerde und Wasserdämpfen in der Glühhitze unter Entweichen von Salzsäure kieselsaures Kali darstellen, welches man mit Aetzkalk behandelt, wenn man Aetzkali, mit Kohlensäuregas, wenn man Potasche darstellen will. Die aus Bauxit und Kryolith ausgeschiedene Thonerde lässt sich nach Tilghman[6]), Lechatellier und Jaquemart[7]) in ähnlicher Weise zur Darstellung von Kalialuminat benutzen, welches in analoger Weise in Potasche übergeführt wird;

4) mit Chromoxyd. Nach einem von C. Kessler[8]) 1867 vorgeschlagenen Verfahren soll man Chlorkalium durch Erhitzen mit Chromoxyd unter Mitwirkung von Luft und überhitzten Wasserdämpfen, wie es schon 1851 Swindell vorgeschlagen, in chromsaures Kali überführen und letzteres durch Glühen mit Kohle in Potasche und in

1) Jahresbericht 1865 p. 277; 1867 p. 221.
2) Jahresbericht 1864 p. 310; 1865 p. 420.
3) Jahresbericht 1866 p. 131.
4) Karsten, Lehrbuch der Salinenkunde, 1847 II. p. 48.
5) Jahresbericht 1863 p. 227.
6) Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1053.
7) Wagner, Regesten der Sodafabrikation, 1866 p. 23.
8) Jahresbericht 1867 p. 185.

Chromoxyd umwandeln, welches letztere wiederum zum Zersetzen neuer Mengen von Chlorkalium dient.

II. Potasche aus schwefelsaurem Kali.

1) mit Aetzkalk. Claussen[1]) liess sich 1853 in England ein Patent auf eine auf vorstehendes Princip sich gründende Potaschendarstellung ertheilen, obgleich nach Anthon's Versuchen (1840) die Zersetzung des schwefelsauren Kalis durch Aetzkalk nur unvollständig erfolgt. Unter hohem Druck behauptet Hunter (1866)[2]) gute Resultate erhalten zu haben;

2) mit Aetzbaryt. Die Zersetzung geht mit grosser Leichtigkeit und vollständig vor sich. Die fabrikmässige Darstellung von wohlfeilem Aetzbaryt würde eine Umwälzung in dem bisherigen Verfahren der Fabrikation von Mineralpotasche bewirken. A. Ungerer[3]) ist geneigt, dem Aetzstrontian den Vorzug vor dem Baryt zu geben;

3) mit Thonerde. Schwefelsaures Kali, Thonerde und Kohle geben beim anhaltenden Glühen unter Entwickelung von schwefliger Säure Kali-Aluminat, welches durch Kohlensäure in Potasche übergeführt werden kann. Balard[4]) stellt diesem neuen Alkalifabrikationsverfahren ein günstiges Prognostikon. Der Vorgang dabei ist folgender:

3 Aeq. schwefelsaures Kali		=	1 Aeq. Kali-Aluminat
1 „ Thonerde			3 „ schweflige Säure
3 „ Kohle			3 „ Kohlenoxyd.

Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass analog dem Sodafabrikationsverfahren 4) aus Schwefelkalium und feuchter Kohlensäure[5]); 5) aus Schwefelkalium und Kupferoxydul[6]); 6) aus Schwefelkalium und Eisenoxyd[7]) Potasche wird dargestellt werden können.

§. 6.

Bis auf den heutigen Tag hat sich für die Fabrikation von Mineralpotasche nur 7) das Leblanc'sche Verfahren, von H. Grüneberg zuerst 1861 zur Potaschendarstellung angewendet, bewährt, indessen nicht überall, so führt z. B. Lunge[8]) an, dass in einer englischen Fabrik langjährige und kostspielige Versuche, Leblanc's Process zur Potaschenfabrikation einzuführen, zu einem negativen Resultate geführt hätten. Es war dort überhaupt nur dann möglich, eine brauchbare

1) Chemical Gazette 1853 p. 20.
2) Jahresbericht 1866 p. 126.
3) Dingl. polyt. Journ. CLXXXVIII p. 140.
4) Jahresbericht 1864 p. 173.
5) Regesten der Sodafabrikation p. 37.
6) Regesten u. s. w. p. 39.
7) Regesten u. s. w. p. 35.
8) Jahresbericht 1866 p. 217.

Handelswaare zu erzeugen, wenn man eine bedeutende Menge (bis zur Hälfte) amerikanischer Perlasche mit hineinarbeitete; und auch so war kein ökonomisch befriedigendes Resultat zu erlangen, so dass man die Darstellung von Potasche aus schwefelsaurem Kali wieder einstellte. Der eigentliche Grund des Scheiterns der Versuche ist dem Verf. nicht bekannt geworden; doch scheint es, als ob die erzielte Potasche ein gar zu unscheinbares Ansehen gehabt hätte; man konnte sie nicht, wie die Soda, einfach weissbrennen, sondern musste sie auflösen, wieder eindampfen und calciniren und diesen Process sogar mehrfach wiederholen, was natürlich zu kostspielig wurde. Ein ähnliches Verfahren macht sich nur für wirkliche gereinigte Potasche (für Glasfabrikanten) bezahlt, welche dann auch wirklich in derselben Fabrik in grossem Maassstabe, aber nur aus amerikanischer Perlasche dargestellt wurde. Vermuthlich zeigte sich bei den Versuchen über künstliche Potasche nach Leblanc's Verfahren auch der Uebelstand, welchen schon vor einigen Jahren E. Kopp[1]) bei ähnlichen Versuchen in der grossen Sodafabrik in Dieuze bei Nancy beobachtet hat: nämlich die Bildung von Cyankalium, wol auch cyansaurem Kali, welche nur schwierig zu entfernen sind.

In Kalk bei Cöln werden unter Grüneberg's Leitung grosse Mengen Mineralpotasche von tadelloser Beschaffenheit nach Leblanc's Process seit Jahren dargestellt. Das Nähere des Verfahrens wird zur Zeit noch geheim gehalten. Bekannt ist, dass man (schoenithaltiges) schwefelsaures Kali mit Kreide und Steinkohlenklein calcinirt und die calcinirte Masse mit Wasser auslaugt, wobei Mineralpotasche in Lösung geht und Schwefelcalcium zurückbleibt, aus welchem man nach Schaffner's Verfahren Schwefel regenerirt. Die Gegenwart einer gewissen Menge Schoenit oder schwefelsaurer Magnesia in dem zur Fabrikation von Mineralpotasche bestimmten Kalisulfat ist eher vortheilhaft als schädlich, indem durch die Magnesia die Rohpotasche porös wird und leichter und vollständiger ausgelaugt werden kann, als die mit reinem Kalisulfat dargestellte Rohpotasche.

Nach Versuchen von Balard[2]) kann auch der Schoenit nach Leblanc's Process in Potasche übergeführt werden, zu dem Ende müsste man aber 1 Aeq. Magnesiasulfat preisgeben, dessen Schwefelsäure bei rationellem Betriebe 1 Aeq. schwefelsaures Kali bilden könnte. Dazu kommt noch die grosse Schwierigkeit, mit welcher die schwefelsaure Magnesia im Flammenofen zerlegt wird. Zur vollständigen Zersetzung bedarf sie einer so hohen Temperatur, dass viel Kali durch Verflüchtigung verloren gehen würde.

1) Jahresbericht 1864 p. 198.
2) Jahresbericht 1865 p. 297.

§. 7.
Kalisalze, insbesondere Potasche aus Feldspath und ähnlichen Gesteinen.

Die analytische Chemie hat gezeigt, dass in den verbreitetsten Arten von Mineralien, die als Gemengtheile ganzer Gebirgsmassen vorkommen, eine unversiegbare Kaliquelle sich findet. Der Kaligehalt einiger der bekanntesten Gebirgsarten und Fossilien ist folgender:

10—16 Proc. Kalifeldspath (Orthoklas) und in einigen feldspathreichen Fossilien,

8—10 Proc. Kaliglimmer,

7—8 Proc. Glaukonit aus Sachsen, Phonolith aus Böhmen, Trachyt vom Rhein,

6—7 Proc. Granulit und Porphyr aus Sachsen und Oesterreich, Glimmerschiefer aus den Vogesen, Schiefer aus Nassau, Trass aus Bayern.

5—6 Proc. Granit aus Irland, Oesterreich etc., Syenit und Glimmerschiefer aus Ungarn und Baden, Gneis aus Sachsen und Schweden, Trachyt aus Hessen, Grünsand aus Amerika[1]),

4—5 Proc. Granit, Gneis und Glimmerschiefer aus Sachsen, dem Harz und Riesengebirge, Glimmerschiefer aus Tyrol und Ungarn, Syenit aus Norwegen, Porphyr und Melaphyr aus Südtyrol, Lava aus der Eifel, Alaunstein,

3—4 Proc. Syenit, Gneis, Glimmerschiefer, Granulit, Thonschiefer und Grauwacke aus Sachsen, Mähren und dem Harz, Schieferthon aus Westphalen, Löse aus Oesterreich, Mergel aus Schweden[2]),

2—3 Proc. viele Granite, Gneise, Glimmerschiefer und Thonschiefer aus Sachsen, Tyrol und vom Rhein, Melaphyr und Nephelinfels aus Sachsen, viele Thonsorten aus Nassau,

1—2 Proc. Dolerit, Basalt, Kaolin, Thon, Lehm.

Vor dem Auffinden der Kalischätze in Stassfurt, Kalucz u. a. O. stand die Kaligewinnungsfrage aus Feldspath und ähnlichen Gesteinen permanent auf der Tagesordnung in der technischen Chemie. Gegenwärtig ist begreiflicherweise angesichts der blühenden Mineralkalisalzindustrie aus Carnallit und Kainit die Feldspathkalifrage *ad calendas graecas* vertagt und alle Vorschläge, welche die Extraction des Kalis aus dem Feldspath zum Zwecke hatten, haben heute nur noch historisches Interesse zu beanspruchen. Es seien daher nur die wichtigeren dieser Vorschläge angeführt.

1) Nach Scattergood (Jahresbericht 1864 p. 199) finden sich in dem Grünsande von New-Jersey 5,01—6,84 Proc. Kali.

2) Alex. Müller fand in einem schwedischen Mergel 4,8 Proc. Kali, in einem braunen Thone 3,9 Proc. davon.

C. Sprengel[1]) stellte bereits im Jahre 1830 eine Reihe von Versuchen an, um aus den genannten Gesteinen zuerst Alaun und dann Potasche darzustellen. Das Verfahren, welches er besonders zweckmässig fand, war folgendes: Die Gesteine wurden in ein feines Pulver verwandelt, das Pulver wurde geschlämmt und das Geschlämmte mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Consistenz eines dünnen Breies vermischt und das Gemisch zwei Monate lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gemenge mit vielem Wasser verdünnt, umgerührt und der Klärung überlassen. Aus der abgegossenen klaren Lauge schied sich beim freiwilligen Verdunsten in flachen Gefässen Alaun in der Regel so rein aus, dass ein Umkrystallisiren überflüssig erschien. Sprengel war damals der Ansicht, dass dort, wo kalkreiche Steine sich befinden und der Preis der Schwefelsäure kein zu hoher ist, die Alaunfabrikation auf diese Weise mit Vortheil betrieben werden könne.

Turner in Newcastle[2]) schmilzt fein gemahlenen Feldspath mit neutralem schwefelsaurem Kali zusammen und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, wobei sich eine Lösung von Wasserglas bildet und ein Silicat von Thonerde und Kali zurückbleibt, welches durch Schwefelsäure in Alaun und Kieselerde zersetzt wird. Die Auflösung des Wasserglases wird durch Filtriren über Aetzkalk in Aetzkali und kieselsauren Kalk verwandelt. Muspratt[3]) zersetzt den Feldspath durch Glühen von Flussspath und Schwefelsäure; es bildet sich zuerst Fluorwasserstoffsäure, welche sofort die Silicate zersetzt und als Kieselfluorwasserstoffsäure entweicht. Die Schwefelsäure des ursprünglich entstandenen schwefelsauren Kalkes wird später während des Glühens auf Thonerde und Kali übertragen und beim Auslaugen somit Alaun erhalten. J. Scattergood[4]) will kalihaltigen Grünsand von New-Jersey mit Pyrit rösten, um durch Auslaugen schwefelsaures Kali zu gewinnen.

Wenn nach vorstehendem Verfahren aus den feldspathhaltigen Gesteinen nicht sowol kohlensaures Kali, als vielmehr schwefelsaures Kali, behufs der Alaunfabrikation, dargestellt wird, welches, um in kohlensaures Kali übergeführt zu werden, noch langwierige Operationen durchzumachen hat, so bezweckt das von E. Meyer[5]) vorgeschlagene Verfahren eine directe Ueberführung des Kalis im Feldspath in Potasche[6]). Meyer benutzte die Beobachtung von N. v. Fuchs, dass Feldspathpulver nach dem Glühen mit Kalk an Wasser Kali abgebe, um darauf

1) Journ. f. ökonom. u. techn. Chemie 1830 VIII p. 220.

2) Jahresbericht 1857 p. 124.

3) Muspratt, Techn. Chemie 1865 Bd. I. p. 117.

4) Jahresbericht 1864 p. 199.

5) Jahresbericht 1857 p. 124.

6) Vor Meyer jedoch schon 1830 von Zierl (Journ. f. ökonom. u. techn. Chemie X p. 280) vorgeschlagen.

eine Methode der Potaschengewinnung zu gründen. Behandelt man nämlich den durch Glühen mit Kalk aufgeschlossenen Feldspath unter einem Druck von 7 – 8 Atmosphären, so findet man nach kurzem Kochen die wässerige Lösung so stark alkalisch, dass sie kein Kalkhydrat mehr gelöst enthält. Es wurde dieser Process mit einem fein gepulverten Feldspath, welcher 13,56 Proc. Kali und 0,36 Proc. Natron enthielt, ausgeführt und auf diese Weise 9—11 Proc. Alkalien erhalten. Als das beste Verhältniss der anzuwendenden Materialien erwiesen sich auf 1 Aeq. Feldspath 14—19 Aeq. Kalk oder in Gewichtstheilen auf 100 Th. Feldspath 139—188 Th. Kalk. Den Kalk wendet man als Hydrat oder in Gestalt von Kreide an. Die alkalische Lauge, welche kaustisches Kali und Natron enthält, wird entweder als solche verwerthet oder durch Darüberleiten der Feuerluft mit Kohlensäure gesättigt, wodurch zugleich das Abdampfen beschleunigt wird. Beim nachherigen Erkalten krystallisirt das kohlensaure Natron heraus, während das leichter lösliche kohlensaure Kali durch Calciniren gewonnen wird. Der unlösliche Rückstand wird als Cement verwerthet. Ein ähnliches Verfahren der Aufschliessung des Feldspathes mit Kalk, aber auf trockenem Wege, empfiehlt Hack[1]).

Daubrée[2]) sucht die Beobachtung, dass Feldspath mit destillirtem Wasser in einem cylindrischen, rasch um seine Axe rotirenden Gefässe sich zersetze und das Wasser stark alkalisch werde, zur Gewinnung von Potasche zu benutzen.

Es war als ein grosser Fortschritt in der vorliegenden Frage zu betrachten, als Ward[3]) im Jahre 1857 das Fluor als Aufschliessungsmittel des Feldspaths in Anwendung zu bringen suchte. Sein Verfahren, *„the calcifluoric attack,"* scheint, nachdem Capitain Wynants und Techniker Esselens mit Ward sich verbunden, in neuerer Zeit gute Resultate gegeben zu haben[4]), insofern es gelungen ist, aus einem Feldspath fast die Gesammtmenge des darin befindlichen Kalis als Aetzkali abzuscheiden. Es besteht wesentlich darin[5]), dass man den bis zur Feine des Portlandcementes gemahlenen Feldspath mit feingepulvertem Flussspath (die Menge des Fluors darin soll der im Gestein enthaltenen Kalimenge äquivalent sein) und einem Gemisch von Kreide und Kalkhydrat mengt und in Gypsöfen, Gasretorten, Cementbrennöfen etc. frittet und die gefrittete Masse, die in Folge des Kreidezusatzes porös und deshalb leicht auszulaugen ist, mit Wasser auslaugt, wo der Kali des Feldspaths sofort als Aetzkali in die Lösung übergeht. Der Rückstand vom

1) Jahresbericht 1859 p. 176.
2) Jahresbericht 1867 p. 236.
3) Jahresbericht 1858 p. 150.
4) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1862 p. 51.
5) F. O. Ward, L'extraction de la potasse des roches primitives, Londres 1862.

Auslaugen giebt nach dem Brennen und Mahlen einen hydraulischen Mörtel.

§. 8.

Kalisalze aus dem Meerwasser[1]).

Die Gewinnung der Kalisalze aus dem Meerwasser, namentlich aus dem Wasser des mittelländischen Meeres, welches nach einer Analyse von Usiglio in der Nähe von Cette (in 3000 bis 5000 Meter Abstand vom Ufer und in 1 Meter Tiefe geschöpft) in 10,000 Gewichtstheilen 5,05 Gewichtstheile Kali enthält, geht auf dieselbe Weise vor sich, wie die Verarbeitung der Mutterlaugen der Salinen von Schönebeck, Dürrenberg u. s. w., die bereits zu Anfang dieses Jahrhunderts vom Commerzienrath Herrmann in Schönebeck eingeführt wurde.

Die Darstellung der Kalisalze aus der Mutterlauge bei der Bereitung des Seesalzes in den Seesalinen ist besonders durch Balard, Usiglio und Merle in Frankreich eingeführt und verbessert worden. Nach den Berechnungen von Rohart[2]) producirt Frankreich jährlich 700,000 Tonnen Meersalz, welche 13,932,000 Kilogr. Kali (= 278,640 Ctrn.) liefern. Die Seesalinen mit den Kalisalzfabriken bestehen sowol am Ocean und am Canal, als auch am Mittelmeere. Gegenwärtig sind 82 in Betrieb, die sich in folgender Weise vertheilen:

1 Saline am Canal (Ille-et-Vilaine);
36 Salinen am Ocean (Charente-Inférieure, Loire-Inférieure, Morbihan, Vendée);
45 am Mittelmeere (Aude, Bouches-du-Rhône, Gard, Hérault, Ostpyrenäen);

82, die eine Gesammtfläche von 24,248 Hectaren einnehmen.

Die für die Kalisalzindustrie wichtigsten Meersalinen finden sich auf der Camargue, einer Insel in dem Departement des-Bouches-du-Rhône, umflossen von den beiden Hauptmündungsarmen der Rhone.

Die Kalisalzgewinnung wird dort im grossen Maassstabe von der Compagnie Merle in Alais (Gard)[3]) ausgeübt. Das gegenwärtig angewendete Verfahren von Balard und Merle liefert unter Anwendung von künstlicher Kälte mittelst des Carré'schen Apparates von

1) Vergl. Usiglio, Annal. de chim. et de phys. (3) XXVII p. 172; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 48 (Monit. scientif. 1864 p. 22); Balard, Dictionnaire de chim. industrielle, Paris 1864 III p. 375; B. Kerl, Salinenkunde 1868 p. 62; ferner Jahresbericht 1863 p. 279; 1865 p. 296.

2) Jahresbericht 1865 p. 298.

3) Interessante Notizen über die Fabrik zu Alais giebt Ritter von Schrötter's trefflicher Bericht über die Chemikalien der Londoner Ausstellung von 1862 im Amtl. Oesterreich. Berichte, Wien 1863 p. 68.

1 Kubikmeter Mutterlauge von 28° B. (entsprechend circa 75 Kubikmeter Meerwasser)

40 Kilogr. wasserfreies schwefelsaures Natron,
120 ,, raffinirtes Seesalz,
10 ,, Chlorkalium.

Vor einigen Jahren noch liess man die auf 28° B. (= 1,225 spec. Gew.) gebrachten Mutterlaugen künstlich abkühlen, um sie auf Chlorkalium zu verarbeiten, heutzutage zieht man es vor, die Mutterlaugen in den Salzgärten selbst sich concentriren zu lassen, wobei folgende drei Sorten Salz nach einander sich absetzen:

a) das erste Salz, welches aus der bis 32° B. (= 1,266 spec. Gew.) concentrirten Mutterlauge sich abscheidet, ist nur unreines Seesalz;

b) das zweite Salz, zwischen 32 und 35° B. (= 1,266 bis 1,299) sich absetzend, besteht aus gleichen Theilen Kochsalz und Bittersalz und heisst gemischtes Salz (*sel mixte*);

c) das dritte Salz, welches zwischen 35 und 37° B. (= 1,299 bis 1,321) sich abscheidet, heisst Sommersalz (*sel d'été*); es enthält noch Kochsalz und Bittersalz, aber auch alles Kali und zwar zum Theil als

Schoenit $(KO, SO_3 + MgO, SO_3) + 6\,HO$, zum Theil auch als
Carnallit $(KCl + 2\,MgCl) + 12\,HO$.

Das zweite Salz (gemischtes Salz) wird sofort aufgelöst und die Lösung in die Carré'sche Eismaschine gebracht, wo sich in Folge von Umsetzung der Bestandtheile Glaubersalz krystallisirt ausscheidet. Das dritte Salz (Sommersalz) wird in siedendem Wasser gelöst; beim Erkalten scheidet sich die Hälfte des Kalis als Kainit $(KO, SO_3 + MgO, SO_3 + MgCl + 6\,HO)$ ab; aus der Mutterlauge, die ausser Carnallit noch Kochsalz und Bittersalz enthält, erhält man durch Abkühlung noch Glaubersalz und durch Abdampfen der Flüssigkeit und durch Versetzen derselben mit Chlormagnesium einer früheren Operation, alles Kali in Form von Carnallit, welches durch Auflösen in bekannter Weise in seine beiden Bestandtheile, Chlorkalium und Chlormagnesium, zerlegt wird.

Auf diese Weise ist es gelungen, von dem in der Mutterlauge befindlichen Kali 45 Proc. als Chlorkalium und 55 Proc. als Schoenit zu gewinnen. Letzteres wird von der Compagnie Merle auf schwefelsaures Kali und auf Potasche verarbeitet.

§. 9.

Darstellung der Kalisalze aus der Asche der Vegetabilien[1]).

Verbrennt man eine Pflanze oder einzelne Theile derselben, so bleibt ein unverbrennlicher Rückstand, den man Asche (cendres, *ash*)

1) Vergl. A. Hohenheim, Fabrikation der Potasche, Wien 1856. W. Braumüller.

nennt. Dieser Rückstand enthält die anorganischen oder mineralischen Bestandtheile, welche die Pflanze während ihrer Vegetation aus dem Boden genommen. Sie besteht aus Kali, kleinen Mengen von Natron, Lithion und Rubidion, Kalk, Magnesia, etwas Eisen- und Manganoxydul und zwar gebunden an Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Chlor, Brom, Jod, Fluor und Kohlensäure. Die in der Asche sich findenden Verbindungen sind nicht durchgehends dieselben, welche in den Pflanzen vorkommen; die zum Einäschern erforderliche hohe Temperatur zerstört vorhandene Verbindungen und bildet neue. Das Kali z. B., das in der Asche zum grossen Theil als kohlensaures Kali sich findet, war in der Pflanze als pflanzensaures (oxal- oder weinsaures) Kali vorhanden.

Die Quantität und Qualität der Asche ist nicht bei allen Pflanzen gleich; während die am Meeresstrande und im Meere selbst wachsenden Pflanzen vorzugsweise Natron (Soda) enthalten, sind die Binnenpflanzen besonders kalireich; die Aschenmenge ist nicht allein bei den verschiedenen Pflanzen eine verschiedene, sondern es geben auch die verschiedenen Pflanzentheile verschiedene Quantitäten. Die saftreichsten Pflanzen und Pflanzentheile geben im Allgemeinen die meiste Asche, Kräuter grössere Mengen als Sträucher, letztere grössere Mengen als Bäume, Blätter und Rinde der Bäume mehr als der Stamm. Es ist einleuchtend, dass die Menge der in dem Pflanzensafte enthaltenen auflöslichen unorganischen Bestandtheile, also hauptsächlich die Quantität der Salze der Alkalien, in den saftreichsten Pflanzentheilen am grössten sein muss. v. Saussure fand in der Eiche in den geschälten Aesten 29 mal, in der Rinde 30 mal, im Baste 36 mal, in den Blättern 36 mal, in dem Splinte aber nur 2 mal mehr Asche als in dem Holze. Hinsichtlich der Zusammensetzung der Holzasche mag folgendes Beispiel genügen. G. Heyer und Vonhausen fanden in 100 Th. Asche vom Holz der

	Buche:	Föhre:
Kali	13,17	12,23
Natron	3,09	0,44
Kalk	39,78	50,26
Magnesia	10,08	8,43
Eisenoxyd	0,52	0,61
Manganoxyd	0,92	0,39
Schwefelsäure	0,46	1,07
Chlor	0,07	0,03
Kieselerde	6,26	2,44
Kohlensäure	19,60	19,03
Phosphorsäure	6,05	5,05

Böttinger[1]) fand in der Buchenholzasche

21,27 Proc. lösliche Bestandtheile,
78,73 ,, unlösliche ,,

1) Annal. der Chem. u. Pharm. I p. 407.

Die löslichen Bestandtheile waren

kohlensaures Kali	15,40 Proc.
schwefelsaures Kali	2,27 ,,
kohlensaures Natron	3,40 ,,
Chlornatrium	0,20 ,,
	21,27 Proc.

Der Werth einer Asche als Rohstoff der Potaschenfabrikation wird hauptsächlich durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kali bestimmt. Nachstehende Hölzer und Vegetabilien liefern im Durchschnitt in 1000 Th. folgende Mengen an Potasche:

Fichte	0,45	Buchenrinde	6,00
Pappel	0,75	Farnkraut	6,26
Buche	1,45	Maisstengel	17,50
Eiche	1,53	Bohnenstengel	20,0
Buchsbaum	2,26	Sonnenblumenstengel	20,0
Weide	2,85	Brennnesseln	25,03
Rüster	3,90	Wickenkraut	27,50
Weizenstroh	3,90	Disteln	35,37
Rinde von Eichenästen	4,20	Trockne Weizenstengel vor der Blüthe	47,0
Wollgras	5,00		
Binse	5,08	Wermuthkraut	73,0
Weinrebe	5,50	Erdrauchkraut	79,0
Gerstenstroh	5,80		

Nach Höss geben 1000 Theile

	Asche.	Potasche.		Asche.	Potasche.
Fichtenholz	3,40	0,45	Weidenholz	28,0	2,85
Buchenholz	5,8	1,27	Weinreben	34,0	5,50
Eschenholz	12,2	0,74	Farnkraut	36,4	4,25
Eichenholz	13,5	1,50	Wermuth	97,4	73,00
Ulmenholz	25,5	3,90	Erdrauch	219,0	79,90

In früherer Zeit hat man für die Darstellung von Potasche den Anbau gewisser Pflanzen, so z. B. des Wermuths und der Brennnesseln, empfohlen. Nach den Erfahrungen von Hermbstädt[1]) gewinnt man von der Fläche eines Magdeburger Morgens (= 0,25 Hectare), welche mit Wermuth bepflanzt ist, in einem Sommer, durch einen dreimaligen Schnitt, 20,000 Pfund trocknes Kraut und Stengel. Diese geben nach dem Verbrennen 2364 Pfund Asche und diese wieder 936,6 Pfd. Potasche. Boichoz[2]) empfiehlt den Rainfarn (Tanacetum vulgare) zur Fabrikation der Potasche und giebt an, dass eine Hectare 1250 Pfd. Potasche liefere. Zieht man in Betracht, dass das Kali der Pflanzen lediglich aus dem Boden stammt, so ist es klar, dass der Boden, auf dem man Jahr aus Jahr ein Wermuth oder Rainfarn baut, sehr bald des Kalis beraubt und völlig unfruchtbar sein wird, denn die Quantität Kali, welche die genannten Pflanzen dem Boden entnehmen, ist weit grösser als die Kalimenge, welche durch fortschreitende Ver-

1) Hermbstädt, Grundriss der Technologie Bd. II. p. 251.
2) Dingler's polytech. Journ. XLVIII p. 381.

witterung der im Boden enthaltenen Kalimineralien alljährlich frei wird, man müsste denn durch Stassfurter Kalisalzdünger dem Kalimangel des Bodens abzuhelfen suchen. Ein Grundbesitzer bei Göttingen bebaute sein Land zum Zwecke der Potaschenbereitung mit Wermuth: die nächste Folge davon war die gänzliche Unfruchtbarkeit seiner Felder für Cerealien. Um den Boden nicht zu erschöpfen, dürfen daher zur Fabrikation der Potasche nur solche Pflanzen benutzt werden, welche demselben nicht mehr Kali entziehen, als durch den Verwitterungsprocess darin aus den Gesteinen frei wird. Dies ist der Fall mit den Forstbäumen, deren Holz zur Wärme- und Kraftproduktion angewendet wird, während deren Asche vorzugsweise als Material zur Darstellung der Potasche dient. In wenig bevölkerten und holzreichen Gegenden Russlands, Nordamerikas und anderer Länder, in welchen das Holz zum Theil als Brenn- und Baumaterial in niedrigem Preise steht, verbrennt man häufig die Bäume behufs der Potaschenbereitung; in anderen Gegenden benutzt man nur die Zweige und Abfälle der Stämme, Sträucher u. dgl. zur Darstellung der Potasche. Im mittägigen Frankreich stellt man die Potasche durch Verbrennen der Weinhefe und Trestern dar.

Fresenius[1]) machte vor längerer Zeit den gewiss beachtenswerthen Vorschlag, die Wucherblume (Chrysanthemum segetum), welche in einigen Gegenden, z. B. auf dem Westerwalde, massenhaft vorkommt, zur Potaschenfabrikation zu verwenden. Nach einer Analyse von Franz Bangert lieferte die bei 100° getrocknete Pflanze 8,52 Proc. Asche, letztere enthielt 63,31 Proc. in Wasser lösliche Theile und darunter 24,86 Proc. Kali. Nach einer früheren Untersuchung C. Sprengel's[2]) gaben 100 Th. bei 25° getrockneter Wucherblumen 5,854 Th. einer Asche, welche 29,8 Proc. Kali enthielt.

§. 10.

Die Gewinnung der Potasche aus der Asche der Vegetabilien zerfällt in drei Hauptoperationen, nämlich

a) in das Auslaugen der Asche;

b) in das Versieden der Rohlauge;

c) in das Glühen oder Calciniren der rohen Potasche.

In Bezug auf die Verbrennungsmethode der zur Potaschenbereitung verwendeten Vegetabilien ist ohne Zweifel derjenigen der Vorzug zu geben, bei welcher dafür gesorgt ist, dass die Verbrennung nur langsam erfolgt, da bei zu lebhaftem Luftzug und zu starkem Feuer ein Theil der Asche mechanisch mit fortgerissen, ein anderer Theil durch Reduktion der Alkalien zu Metallen verflüchtigt wird, keine unverbrannte Kohlen-

1) Journ. für prakt. Chemie LXX p. 85.

2) Journ. für techn. und ökonom. Chemie VIII p. 220.

theilchen zurückbleiben und der Asche keine Kalisalze entzogen werden können, welches letztere leicht geschieht, wenn die Asche auf feuchtem Erdboden dargestellt wurde. Die im Walde durch Niederbrennen von Bäumen und Sträuchern erhaltene Asche heisst Waldasche, die als Nebenprodukt in den Feuerungsanlagen gewonnene Ofen- oder Herdasche führt dagegen den Namen Brennasche.

Die Brennasche kann verfälscht sein mit schon ausgelaugter Asche (Bückelasche), sie kann ausserdem Torfasche, Braunkohlen- und Steinkohlenasche enthalten. Der Fabrikant beurtheilt gewöhnlich den Werth der Asche nach dem Ansehen und nach dem Geschmacke. Annähernd kann man die Asche auf ihren Gehalt an löslichen Salzen auf die Weise prüfen, dass man eine bestimmte Menge davon mit einer gewogenen Menge siedendem Wasser auslaugt und dessen specifisches Gewicht nach dem Auslaugen mit Hülfe eines Aräometers ermittelt. Je höher das specifische Gewicht der Lauge sich zeigt, desto grösser wird im Allgemeinen der Gehalt der Asche an auflöslichen Salzen sein.

In früheren Zeiten wurde die Waldasche von besonderen Arbeitern, den Aescherern oder Aschenschwelern, meist im Walde selbst mit Wasser oder mit Aschenlauge zu einem Teig geknetet, getrocknet, calcinirt und in diesem Zustande an die Potaschensieder abgegeben, die sie dann weiter reinigten. Von dieser Art ist der Okras oder Ochras, ein Mittelding zwischen roher Asche und Potasche, das in Ostpreussen in der Umgegend von Danzig und in Schweden bereitet wird.

a) Das Auslaugen der Asche bezweckt die Trennung der löslichen Salze der Holzasche, die circa 25—30 Proc. vom Gesammtgewicht ausmachen, von den im Wasser unlöslichen. Es geschieht in Holzbottichen von der Gestalt eines umgekehrten abgeschnittenen Kegels, in welchen sich über dem eigentlichen Boden ein zweiter durchlöcherter befindet, der auf einem hölzernen Kreuze ruht und mit Stroh bedeckt ist. Diese Auslaugebottiche, Aescher genannt, ruhen neben einander auf einem Gerüste, jeder ist am unteren Theile mit einem Zapfen versehen, um die Lauge ableiten zu können. Unter jedem Aescher befindet sich ein zum Theil in die Erde gegrabenes Gefäss (ein Sumpf), das zum Aufnehmen der Rohlauge aus dem Aescher dient. Die auszulaugende, durch Sieben von einem grossen Theile der Kohlepartikelchen befreite Asche wird in einem besonderen Kasten, dem Netzkasten, mit kaltem Wasser benetzt, mit Schaufeln durch einander gearbeitet und 24 Stunden ruhig liegen gelassen. Dieses Benetzen und Liegenlassen im benetzten Zustande hat zum Zweck, nicht nur das spätere Auslaugen zu erleichtern, sondern auch die Menge der Potasche dadurch zu erhöhen, dass während des Liegenlassens das in der rohen Asche vorhandene kieselsaure Kali durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Kali und Kieselsäure zersetzt wird. Ist die Asche hinreichend mit Wasser imprägnirt, so beschickt man die Aescher damit und stampft die Asche

darin fest. Nachdem die obere Fläche geebnet ist, wird kaltes Wasser aufgegossen, bis die Lauge am Zapfenloche auszufliessen anfängt. Die zuerst in den Sumpf abfliessende Lauge enthält gewöhnlich gegen 30 Proc. lösliche Salze. Wenn der Gehalt nur noch 10 Proc. beträgt, setzt man das Auslaugen mit heissem Wasser fort, so lange als noch etwas gelöst wird. Die schwachen Laugen lässt man durch neue Aescher gehen, um alle Lauge auf einen Salzgehalt von 20—25 Proc. zu bringen. Obgleich durch das spätere Auslaugen mit heissem Wasser auch das schwefelsaure Kali der Asche aufgelöst und der Potasche einverleibt wird, so zieht man doch dieses Verfahren vor, weil man dadurch das Gewicht des Produktes vermehrt und ja auch zu gewissen Zwecken der Kaligehalt des schwefelsauren Kalis mitwirkt.

Der nach dem Auslaugen in dem Aescher bleibende Rückstand (Seifensiederasche, charrée, cendres lessivées) kann auf verschiedene Weise benutzt werden. E. Wolff fand in einem solchen Rückstande, welcher schon ein Jahr mit der Atmosphäre in Berührung gewesen war, folgende Zusammensetzung:

Kohlensauren Kalk	41,55
Phosphorsauren Kalk	11,30
Auflösliche Kieselerde	3,25
Magnesia	2,55
Kali	0,74
Sand und Thon	36,16
Organische Substanz	4,61
	100,16

In Folge des Gehalts an phosphorsaurem Kalk ist deshalb dieser Rückstand als Düngmittel von Werth. Man verwendet ihn ferner zur Fabrikation von grünem Bouteillenglas, sowie in den Salpetersiedereien zum Bau der Salpeterhaufen.

b) Das Versieden der Lauge. Die durch Auslaugen der Holzasche gewonnene Lauge ist dunkelbraun gefärbt, indem das kohlensaure Kali aus den nur unvollständig verkohlten Holzstückchen Humussubstanz mit brauner Farbe auflöst. Das Abdampfen oder Versieden der Lauge geschieht in flachen eisernen Pfannen oder Kesseln unter fortwährendem Zusatz von frischer Lauge, bis eine herausgenommene Probe der Lauge (die gare Lauge) krystallinisch erstarrt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so mässigt man das Feuer; es scheidet sich an den Wandungen der Pfanne eine Salzkruste ab, welche sich vergrössert, bis endlich alle Lauge in eine trockene Salzmasse verwandelt ist, welche man nach dem Erkalten mit Hülfe von Hammer und Meissel aus der Pfanne schlägt. Die so erhaltene Potasche heisst rohe Potasche oder Fluss (salin, *black salt*) oder ausgeschlagene Potasche; sie erscheint als eine dunkelbraun gefärbte Masse und enthält gegen 6 Proc. Wasser.

Die genannte Methode des Abdampfens ist mit dem Uebelstand be-

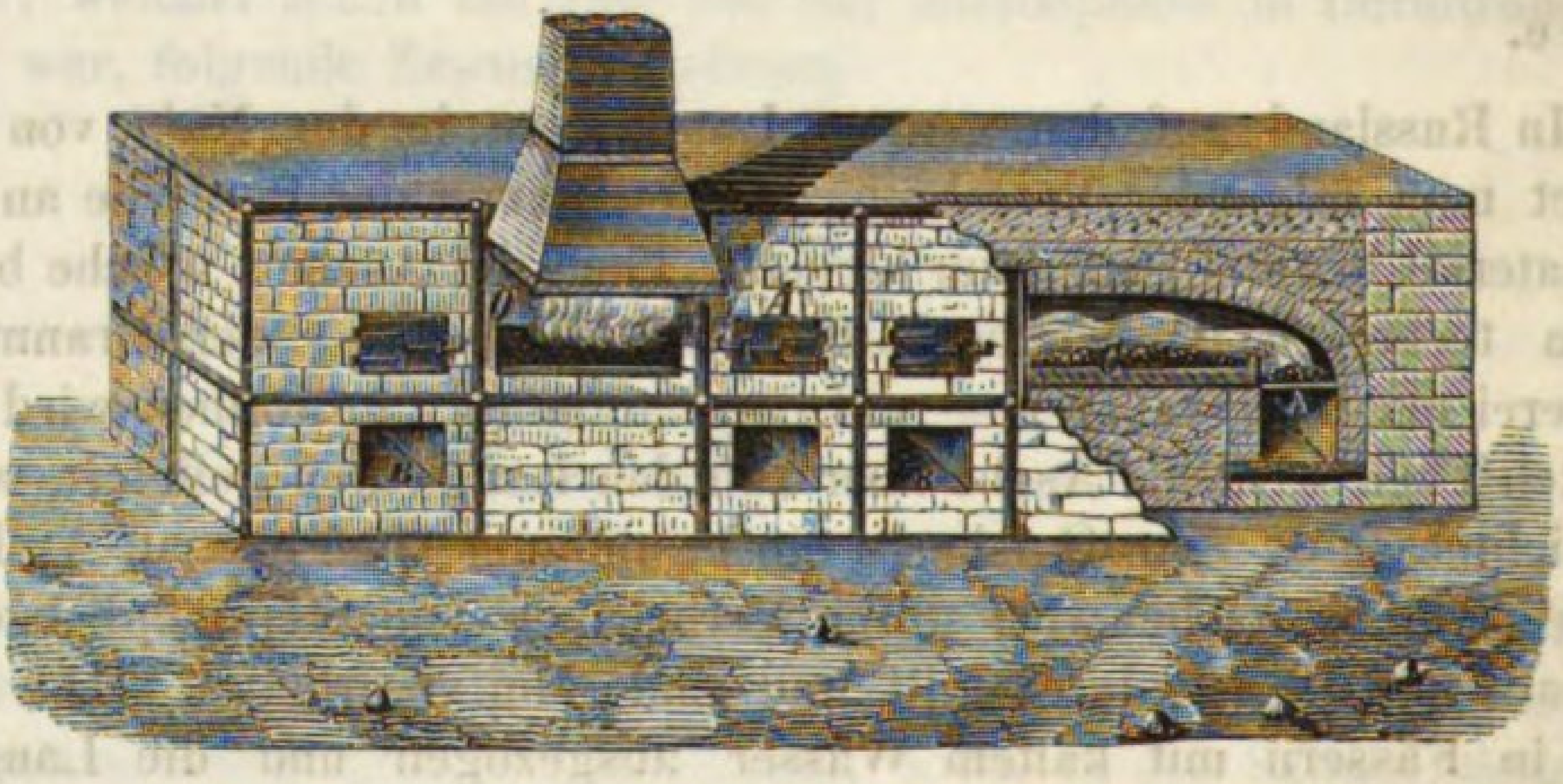
haftet, dass der Boden der Pfanne oder des gusseisernen Kessels, in welchem das Versieden vor sich geht, in dem Grade, als er sich mit einer stärkeren Salzrinde überzieht, stärker erhitzt wird, als der obere Theil, wodurch sehr leicht ein Durchbrennen oder ein Zerspringen desselben herbeigeführt wird; bei dem Ausschlagen der Salzmasse kann ferner leicht eine Beschädigung der Pfanne stattfinden. Man wendet deshalb auch folgende Methode der Eindampfung an: Man versiedet die Lauge in dem Kessel unter fortwährendem Zufluss von neuer Lauge, bis Salz sich abzuscheiden beginnt; hierauf hemmt man den Zufluss frischer Lauge und bringt den Inhalt des Kessels unter fortwährendem Umrühren mit eisernen Rührhaken zur Trockne. Dieses Rühren beschleunigt das Trocknen und verhindert das Ansetzen der Potasche an die Wände des Abdampfgefässes. Die Potasche bleibt als braunes Pulver zurück, welches gegen 12 Proc. Wasser enthält. Die so erhaltene Potasche heisst zum Unterschied von der ausgeschlagenen **ausgerührte Potasche.**

In Russland auf den grossen Landgütern in der Nähe von Kiew wendet man folgendes Verfahren zur Gewinnung der Potasche an: Als Rohmaterial benutzt man zum kleinern Theil die Asche, welche bei gewissen technisch-landwirthschaftlichen Gewerben — der Branntweinbrennerei und Bierbrauerei — auf den Landgütern gewonnen wird; zum grössten Theil wird die Asche aber von den Landleuten geliefert, welche verpflichtet sind, dem Gutsherrn ein bestimmtes Quantum an Asche abzuliefern. Die Asche wird durch Verbrennen von Steppenpflanzen im Frühjahr und Herbst dargestellt und Ende Mai verarbeitet. Die Asche wird in Fässern mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lauge in kupfernen Kesseln von 2,3—3,3 Meter Durchmesser und 0,6—1,0 Meter Tiefe abgedampft. Die Feuerung geschieht mit Stroh. Wenn die Lauge die gehörige Concentration erreicht hat, bringt man sie in hölzerne Bottiche und lässt sie darin stehen. Es krystallisirt unreines kohlensaures Kali aus der Flüssigkeit heraus, welches in einer Art Backofen calcinirt wird.

In einigen Potaschefabriken trennt man das in der Lauge enthaltene schwefelsaure Kali zum grössten Theile von der Potasche, indem man die bis zu einer gewissen Consistenz eingedampfte Lauge, bei welcher jedoch noch kein kohlensaures Kali krystallinisch sich ausscheiden kann, in hölzernen Bottichen unter öfterem Umrühren erkalten lässt. Es scheidet sich dadurch der grösste Theil des schwefelsauren Kalis krystallinisch aus. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgezapft und zur Trockne verdampft. Häufig wird jedoch die Potasche erst bei ihrer Verwendung von dem schwefelsauren Kali befreit, so z. B. in den Blutlaugensalzfabriken. Das ausgeschiedene schwefelsaure Kali wird zur Darstellung von Kalialaun oder zur Glasfabrikation verwendet.

c) Das Calciniren der rohen Potasche bezweckt die vollständige Entwässerung und die Zerstörung der färbenden organischen Substanzen. Früher nahm man das Calciniren in eisernen Töpfen (Potten, daher der Name Pott-Asche oder Potasche) vor, gegenwärtig geschieht es allgemein in besonderen Calciniröfen (Fig. 6), die sich von anderen Flammenöfen durch die doppelte Feuerung unterscheiden. Gewöhnlich sind zwei solcher Oefen neben einander aufgeführt. Die Flammen der beiden Feuerungen (von denen die eine *A* in Fig. 6 im Durchschnitt abgebildet ist) schlagen in der Mitte zusammen und gehen dann durch die Arbeitsöffnung *o* in den vor dem Ofen angebrachten Schornstein *K*. Die Feuerung geschieht mit Holz. Zwischen den beiden Feuerbrücken liegt der 1—1,3 Meter breite Arbeitsraum (Calcinirherd) *C*.

Fig. 6.



Das Heizen des Calcinirofens erfordert viel Brennmaterial; es ist deshalb in den Potaschesiedereien die Einrichtung getroffen, dass das Calciniren dann erst seinen Anfang nimmt, wenn eine recht grosse Menge roher Potasche vorräthig ist und man also eine Zeit lang fortcalciniren kann. Zuerst wärmt man den Ofen gehörig aus, welches 5—6 Stunden Zeit erfordert. Hierbei muss man mässig zu feuern anfangen und es ist der Ofen ausgeheizt genug, wenn man im Gewölbe des Ofens keine dunkle Flecken mehr wahrnimmt; bei diesem Zustande des Ofens können die beim Verbrennen des Holzes sich bildenden Wasserdämpfe im Innern des Ofens sich nicht mehr verdichten. Ist der Ofen gehörig ausgewärmt, so wird der Anfang mit dem Eintragen der in Stücke von der Grösse eines Hühnereies zerschlagenen Potasche gemacht. Bei einem Ofen, welcher 3 Ctr. rohe Potasche fasst, geschieht dies auf folgende Weise: Man theilt zuerst den Centner in drei gleiche Theile, trägt hiervon das Drittel mit eisernen Schaufeln fast ganz vorn in den Ofen und legt die eingetragene Potasche so, dass sie eine quer über den Herd laufende Lage bildet und dass, wenn die beiden anderen Drittel auf dieselbe Weise

eingetragen werden, nur erst das vorderste Drittel der Herdfläche mit Potasche bedeckt ist. Nach einigen Minuten trägt man das zweite und wieder nach einigen Minuten das dritte Drittel des eingetheilten Centners der rohen Potasche ein. Ist nun auf diese Weise das vorderste Drittel der Herdfläche mit Potasche überlegt worden, so wird auf dieselbe Weise auch der zweite und dritte Centner Potasche eingetragen und also der ganze Herd gleich dick mit Potasche belegt. Unter fortgesetztem mässigem Heizen fängt die Potasche an zu schäumen und es entweicht das in ihr enthaltene Wasser. Durch Umrühren mit eisernen Haken sucht man das Festbacken der Potasche an der Herdsohle zu verhindern und die Entwässerung zu befördern. Nach etwa einer Stunde ist die Potasche entwässert, sie fängt in dieser Zeit Feuer, wird anfangs durch Verkohlung der organischen Substanzen schwarz, sehr bald aber durch Verbrennung der kohligen Theile heller und heller, bis ihre Oberfläche weissglänzend wird. Sie wird nun mit der Schaufel gewendet, der vordere Theil in den Hintergrund des Ofens gebracht und der hintere Theil nach dem vorderen Raume hin. Die Hitze ist genau zu reguliren, um die Einwirkung des kohlensauren Kalis auf die Silicate der Herdsohle und das Schmelzen der Potasche zu verhüten. Das Calciniren und das zeitweilige Umrühren wird fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe auch im Innern keine schwarzen Punkte mehr zeigt. Die fertige Potasche wird mit einer eisernen Krücke aus dem Ofen ausgezogen und auf einen vor demselben befindlichen, mit Backsteinen gepflasterten Platze, dem Kühlherde, erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wird die Potasche sogleich in Fässer geschlagen, die, da die Potasche leicht Feuchtigkeit anzieht, möglichst dicht sein müssen.

Nach Adam braucht man zur Calcination von 3 Centnern roher Potasche 5—6 Stunden Zeit: benutzt man als Feuerungsmaterial dürres Fichtenholz, so braucht man zur Calcination von 12 Centnern roher Potasche in 4 Einsätzen 1 Klafter. Der Gewichtsverlust, welchen die rohe Potasche erleidet, beträgt je nach ihrer Qualität 8—15 Proc., mitunter aber auch 25 Proc.

In den Vereinigten Staaten und in Canada stellt man die auf dem europäischen Markte mit dem Namen amerikanische Potasche bezeichnete Potaschesorten dar, von denen dreierlei Produkte zu unterscheiden sind, nämlich

1) die Potasche (*pot-ash*), die auf dieselbe Weise gewonnen wird wie in Europa;

2) die Perlasche (*perl-ash*), die man aus der Potasche durch Auslaugen mit Wasser, Absetzenlassen der Lauge, Abdampfen bis zur Trockne und Calciniren der zurückbleibenden weissen Salzmasse erhält;

3) die Steinasche (*stone-ash*) ist ein Gemenge von (nicht calcinirter) Potasche mit Aetzkali und wird dargestellt, indem man die Lauge vor dem Abdampfen mit Aetzkalk theilweise ätzend macht und

dann hartsiedet. Sie findet sich im Handel in Bruchstücken von 6 bis 10 Centim. Dicke, ist, ähnlich dem Aetznatron, steinhart und durch beigemengtes Eisenoxyd roth gefärbt. Sie enthält bis zu 50 Proc. Kalihydrat [1]).

Die Zusammensetzung der Potasche des Handels ist eine ziemlich veränderliche, wie folgende Beispiele von Potaschenanalysen zeigen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kohlensaures Kali	78,0	74,1	71,4	68,0	69,9	38,6	49,0	50,84
Kohlensaures Natron	—	3,0	2,3	5,8	3,1	4,2	—	12,14
Schwefelsaures Kali	17,0	13,5	14,4	15,3	14,1	38,8	40,5	17,44
Chlorkalium	3,0	0,9	3,6	8,1	2,1	9,1	10,0	5,80
Wasser	—	7,2	4,5	—	8,8	5,3	—	10,18
Unlöslicher Rückstand	0,2	0,1	2,7	2,3	2,3	3,8	—	3,60

1. von Kasan, von Hermann; 2. von Toscana; 3. und 4. von Nordamerika (4. war von röthlicher Farbe); 2., 3. und 4. analysirt von Pesier[2]); 5. von Russland; 6. aus den Vogesen (5. und 6. analysirt von Pesier); 7. aus Helmstedt in Braunschweig, von Limpricht; 8. aus Russland, von Bastelaer[3]).

Die calcinirte Potasche ist theils weiss, theils perlgrau, gelblich, röthlich oder bläulich. Die röthliche Färbung rührt her von Eisenoxyd, die bläuliche von kleinen Mengen mangansauren Kalis; sie erscheint als eine harte, aber leichte, poröse und nicht krystallinische Salzmasse, die sich niemals vollständig in Wasser löst.

§. 11.

In früherer Zeit stellte man grosse Mengen von Potasche aus Weinrückständen[4]) dar. Der Wein enthält zweifach-weinsaures Kali. In solchen Ländern, in denen der Wein behufs der Spiritusgewinnung destillirt wird, bleibt in der Brennblase dieser Weinstein mit andern Körpern gemengt als Hefenschlempe oder Vinasse zurück. Man trocknete sie und verkohlte und calcinirte den Rückstand, um dadurch eine sehr gesuchte Potasche zu erhalten. 1 Hectoliter Hefenschlempe gab im Durchschnitt 1 Kilogr. kohlensaures Kali. Wie gross die Menge der so dargestellten Potasche war, ergiebt sich daraus, dass in den 19 weinproducirenden Departements Frankreichs jährlich 9—10 Millionen Hectoliter Schlempe erhalten werden, die man gegenwärtig auf Weinstein und auf Weinsäure verarbeitet.

Leider wird bei der Fabrikation der Weinsäure das Kali des Wein-

1) Dingl. polyt. Journ. CXXIII p. 145.

2) Jahresbericht 1860 p. 198.

3) Vergl. zahlreiche Analysen amerikanischer Potasche, sowol der eigentlichen Potasche wie der Steinasche von v. Bastelaer und F. Mayer, Jahresbericht 1860 p. 198 u. 199.

4) Jahresbericht 1859 p. 176.

steins immer noch nicht in rationeller Weise gewonnen, sondern als geringwerthiges Chlorkalium abgeschieden, indem man das neutrale weinsaure Kali, welches nach dem Sättigen des Weinsteins mit kohlensaurem Kalk (oder Barytcarbonat) in Lösung bleibt, mit Chlorcalcium (oder Chlorbarium) zersetzt. Es existiren zahlreiche Vorschläge, das Kali des Weinsteins in werthvollerer Form als in Gestalt von Chlorkalium abzuscheiden, so will Fr. Mohr das neutrale weinsaure Kali mit essigsaurem Kalk zersetzen, um das Kali in Form von Acetat zu gewinnen; Kessler[1]) schlägt aus dem Weinstein alles Kali als Kieselfluorkalium nieder, welches durch Aetzkalk in Aetzkali übergeführt wird; Gatty[2]) zersetzt das neutrale weinsaure Kali mit Kalkmilch, R. Wagner[3]) mit Aetzbaryt. In beiden letztgenannten Fällen wird das erhaltene Aetzkali durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Kali übergeführt.

§. 12.

Kalisalze aus der Schlempekohle von der Rübenmelasse[4]).

Den Potaschearten, die man durch Einäschern von Vegetabilien erhält, hat sich eine neue Sorte Potasche angereiht, deren Fabrikation eine grosse wirthschaftliche Bedeutung erlangt hat. Wir sprechen von der Potasche aus den Zuckerrüben, die zuerst in Frankreich von Dubrunfault dargestellt wurde. In den Zollverein wurde ihre Fabrikation 1840 durch H. Varnhagen in Mucrena in der preuss. Provinz Sachsen eingeführt.

Unter den Pflanzen, die bei der Verbrennung eine kalireiche Asche hinterlassen, steht die Zuckerrübe mit oben an. Bereits im ersten Decennium des laufenden Jahrhunderts, als die Rübenzuckerindustrie Wurzel zu fassen begann, bezeichnete der französische Agronom Mathieu de Dombasle die Rübe als eine der beachtenswerthesten Pflanzen in Hinsicht auf die Produktion von Kalisalzen. Er suchte die Rübe sogar gleichzeitig zur Erzeugung von Zucker und von Potasche zu verwenden, indem er vorschlug, die Rübenpflanze während der Cultur zu entblättern und die Blätter durch Verbrennen auf Potasche zu verarbeiten. Der Versuch hatte ihm gelehrt, dass 100 Kilogr. trockne Rübenblätter 10,5 Kilogr. Asche hinterlassen, aus welcher 5,1 Kilogr. Potasche dargestellt

1) Jahresbericht 1863 p. 512.
2) Jahresbericht 1863 p. 512.
3) Jahresbericht 1861 p. 206; 1863 p. 512.
4) Neuere Literatur über die Gewinnung der Kalisalze aus Schlempekohle: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 55; E. Kopp, Monit. scientif. 1864 p. 156; Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 I p. 254; L. Joulin, Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 358; Jahresbericht 1857 p. 126; 1862 p. 257; 1863 p. 280; 1864 p. 200.

werden konnte. Die Praxis zeigte aber bald das Irrige in der Anschauungsweise Dombasle's. Die Entblätterung vertrug sich nicht mit der Erzeugung zuckerreicher Rüben und die Kalisalzgewinnung fiel der Vergessenheit anheim.

Gegen das Jahr 1838 nahm Dubrunfault die Frage wieder auf. Nachdem durch die Erfahrung dargethan, dass alle Alkalisalze, welche die Rübe während ihrer Vegetation aufgenommen, in den Saft übergehen und sich nach der Abscheidung des grössten Theiles des Zuckers in der Mutterlauge, in der sogenannten Melasse concentriren, suchte er die Melasse zu verwerthen, indem er den Zucker darin durch Gährung in Alkohol verwandelte und nach dem Abdestilliren desselben den salzreichen Rückstand, die Schlempe oder Vinasse, zur Trockne brachte, die trockne Masse durch Verkohlen in die Schlempekohle überführte und endlich durch Calcination derselben und Raffination der zurückbleibenden Salzmasse Potasche und andere Kalisalze darstellte. Von nun an ward die Gewinnung der Potasche aus der Schlempekohle der Melassebrennereien ein blühender Industriezweig. Im Jahre 1865 erreichte sie das enorme Quantum von 240,000 Centnern, welche sich auf folgende Länder vertheilen:

Frankreich	96,000 Ctr.
Zollverein	86,000 ,,
Oesterreich	38,000 ,,
Belgien	20,000 ,,
	240,000 Ctr.

Wenn noch im Jahre 1862 zur Zeit der Londoner Ausstellung die Potaschegewinnung aus Rübenmelasse als irrationell bezeichnet werden konnte, ,,indem es vernünftiger sei, die Kalisalze der Melasse den Rübenfeldern zurückzuerstatten, als sie in den Handel zu bringen", so ist heute die Sachlage eine andere. Mit Recht verkauft der Rübenzuckerfabrikant die Kalisalze der Melasse und giebt dem Boden in Form von billigem Stassfurter Kalidünger das, was demselben durch die Vegetation der Rübe entzogen wurde. Indem das Kalipräparat durch den Rübenorganismus wandert, findet im technologischen Sinne eine Veredelung, d. h. eine Wertherhöhung statt.

1 Hectare (= 4 Magdeburger Morgen) Rübenland producirt 800 Centner Zuckerrüben, welche liefern

48 bis 68	Ctr.	Zucker,
24	,,	Melasse,
2,6	,,	rohe Potasche;

letztere enthält nach einer Angabe von Lefebvre 1,75 Gramm Chlorrubidium [1]).

1) Die Zuckerrübe entzieht dem Boden Kali in bedeutender Menge, 1 Ctr. Rüben 176 Grm., 1 Ctr. Blätter 615 Grm. Da 1 Ctr. Rohzucker durchschnittlich 1 Proc. Kali enthält, so verkauft eine Fabrik, welche 100,000 Ctr. Rüben verarbeitet (auf 1 Ctr. Rüben 4,5 Kilogr. Zucker und 1 Kilogr. Melasse ge-

§. 13.

Die **Rübenmelasse**, wie sie aus den Zuckerfabriken in die Melassebrennereien gelangt, um dort in Spiritus und in Schlempekohle verwandelt zu werden, besteht in 100 Theilen aus

	Brunner.	Fricke.	Lange.	Heidenpriem.	
Wasser	15,2	18,0	18,5	19,0	19,7
Zucker	49,0	48,0	50,7	46,9	49,8
Salzen und organischen Substanzen	35,8	34,0	30,8	34,1	30,5

Ein Bild von der Zusammensetzung der Melassenasche geben folgende Analysen von Heidenpriem:

	1.	2.	3.
Kali	51,72	47,67	50,38
Natron	8,00	11,43	8,29
Kalk	5,04	3,60	3,12
Magnesia	0,18	0,10	0,18
Kohlensäure	28,90	27,94	28,70

Phosphorsäure, Kieselsäure, Chlor, Eisenoxyd etc., was an Hundert fehlt. Der Aschengehalt beträgt 10 bis 12 Proc. Nach Dubrunfault[1]) ist der alkalimetrische Grad der Rübenmelassen nahezu eine constante Grösse. Die Asche von 100 Grm. Melasse neutralisirt im Mittel 7 Grm. Schwefelsäure (SO_3, HO).

Die Verarbeitung der Melasse geschieht gegenwärtig auf folgende Weise: Zunächst wird die Melasse mit Wasser oder besser mit Schlempe auf 8—11° B. reducirt und mit 0,5—1,5 Proc. reiner Mineralsäure versetzt. Letzterer Zusatz hat nicht nur den Zweck, die alkalische Beschaffenheit der Melasse aufzuheben, sondern auch den nicht gährungsfähigen rechtsdrehenden Rohrzucker in gährungsfähigen linksdrehenden Zucker überzuführen. Früher wendete man hierzu die Schwefelsäure an, aber auf die Empfehlung von A. Wurtz[2]) hin wendet man gegenwärtig allgemein die Salzsäure an. Man umgeht dadurch die unangenehme Bildung von Schwefelkalimetallen aus den schwefelsauren Salzen unter Mitwirkung der in der Melasse enthaltenen organischen Körper. Die Kehrseite der Anwendung der Salzsäure zeigt sich in der grösseren Schwierigkeit der Abscheidung der Salze aus der Schlempe, da die Chlorüre, die sich nun bilden, leichter löslich sind als die Sulfate. Die mit Salzsäure versetzte Melasse wird mit Hefe der Gährung überlassen und nach Beendigung der Gährung der Alkohol abdestillirt.

Die in der Brennblase zurückbleibende Schlempe oder Vinasse

rechnet), jährlich 90 Ctr. Kali, welche aus dem Rübenacker stammen; veräussert diese Fabrik auch noch ihre Melassen, so gehen ihr weitere 136 Ctr. Kali verloren. Vergl. Oskar Cordel, Die Stassfurter Kalisalze in der Landwirthschaft, Aschersleben 1868 p. 46.

1) Jahresbericht 1867 p. 438.

2) Jahresbericht 1859 p. 410.

ist eine dünne Flüssigkeit von etwa 4 ° B., die neben unzersetzter Hefe, Ammoniaksalzen und sonstigen organischen Körpern sämmtliche anorganische Salze des Rübensaftes enthält. Das Kali ist wol zum grössten Theile als salpetersaures Kali darin, obgleich ein Theil der Salpetersäure während der Gährung der mit Salzsäure angesäuerten Melasse entweicht und mitunter zur Bildung rother Dämpfe in dem Gährungslokale Veranlassung giebt. Evrard[1]) will den Salpeter sogar aus der eingedampften Rübenmelasse durch Krystallisation erhalten und durch Ausschleudern reinigen[2]).

Die Säure der Schlempe wird durch kohlensauren Kalk neutralisirt und dann in Kesseln oder flachen Pfannen abgedampft. In der Spiritusfabrik von Kraul und Wilkening in Hannover[3]), welche täglich weit über 30 Hectoliter (= 60 Centner) Melasse verarbeitet, stellt man die Schlempekohle durch Verdampfen und Verkohlen der Schlempe in folgender Weise dar.

Die zur Verdampfung der Schlempe dienende Einrichtung besteht aus dem Heizofen und einer im Ganzen 20,3 Meter langen Pfanne. Diese letztere ist in zwei Abtheilungen getheilt, davon die eine grössere und 14,3 Meter lange die eigentliche Abdampfpfanne ist; die andere umfasst den 6 Meter langen Calcinirofen. Beide haben eine Breite von im Ganzen 1,6 Meter; die lichte Weite beträgt 2 Meter und die Höhe der Pfanne 0,34 Meter; das Gewölbe darüber ist 0,6 Meter hoch; es ist aus Chamottesteinen angefertigt. Der Ofen hat eine Breite von 1,3 Meter und die Rostfläche beträgt 3,3 Quadratmeter. Als Brennmaterial gebraucht man ein Gemisch von Braunkohle und einer mageren Steinkohle, und zwar im Verhältniss von $^1/_3$ der ersteren und $^2/_3$ der letzteren. Die Abdampfung geschieht mit Oberfeuerung; die Flamme und die Feuergase gehen zunächst über die Feuerbrücke und streichen dann der ganzen Länge nach über die Pfanne hin. Zur Hervorbringung eines sehr kräftigen Zuges ist der Schornstein, welcher an dem dem Ofen entgegengesetzten Ende der Pfanne sich befindet, in einer ziemlich beträchtlichen Höhe aufgeführt; er ist 35 Meter hoch, hat unten eine lichte Weite von 1,3 Meter und verjüngt sich oben auf 0,6 Meter. — Zunächst dem Ofen ist die Calcinirpfanne aufgebaut, dahinter die Abdampfpfanne, welche dicht an den Schornstein anschliesst, so dass die Dämpfe sofort in denselben abgeführt werden. Die aus den Blasen nach beendigter Destillation abgedampfte Schlempe wird zunächst in einer

1) Jahresbericht 1863 p. 304.

2) Der Salpeter geht aus dem Boden in die Rübe. Der Zucker einer ungarischen Fabrik, welche ihre Rüben auf sogenanntem Salpeterboden baut, enthält 23 Proc. Kalisalpeter. Mit einem glimmenden Span berührt, verzischt dieser Zucker wie Schiesspulver. Vergl. O. Cordel, Die Stassfurter Kalisalze in der Landwirthschaft 1868 p. 46.

3) Jahresbericht 1863 p. 280.

Cisterne gesammelt. Eine Pumpe führt dieselbe alsdann in ein über der Abdampfpfanne nicht weit vom hinteren Ende derselben aufgestelltes Reservoir, von wo dieselben im continuirlichen Strahle nach der Abdampfpfanne abfliesst. Im Anfange der Schicht werden beide Pfannen mit der Schlempe gefüllt; später wird die in der Abdampfpfanne concentrirte Lauge in dem erforderlichen Maasse in die Calcinirpfanne abgelassen und hier schliesslich zur Trockne verdampft. Im Anfange, als die Einrichtungen noch nicht vollkommen im Gange waren, wurde täglich — d. i. in einer 24stündigen Betriebszeit — der Inhalt zweier Blasen, welcher 40 Ctrn. Rübenmelasse von etwa 42—44 ° B. entspricht, verdampft mit einem Brennmaterialaufwande von etwa 13 Hektolitern eines Gemisches von Braunkohle und Steinkohle. Die Calcinirpfanne wird täglich einmal entleert und wird im Durchschnitt eine tägliche Ausbeute von etwa 5—5$^1/_2$ Ctrn. Schlempekohle erzielt. Die Gestehungskosten betrugen incl. Amortisation des Anlagekapitals (im Jahre 1863) circa 8 Thlr. täglich, während für die resultirende Kohle täglich etwa 20 Thlr. erzielt wurden. Eine mit einer Durchschnittsprobe der Schlempekohle angestellte Analyse ergab nach Sauerwein folgendes Resultat:

in Wasser unlösliche Bestandtheile (Kohle etc.)	= 23 Proc.
durch Wasser ausgezogene Salze	= 77 ,,
	100

Die Zusammensetzung der letzteren Salze im völlig trocknen Zustande war:

Kali	= 44,4 Proc.
Natron	= 17,7 ,,
Kohlensäure	= 25,5 ,,
Schwefelsäure	= 6,0 ,,
Chlor	= 7,2 ,,
Kieselerde und unterschweflige Säure	= Spuren.

Berechnet man die Säuren und Basen in der Weise, dass Schwefelsäure und Chlor an Kali und die Kohlensäure an Kali und Natron gebunden betrachtet wird, so ergiebt sich als Zusammensetzung der untersuchten Schlempekohle die folgende:

In Wasser unlösliche Bestandtheile	= 23 Proc.
Schwefelsaures Kali	= 10,07 ,,
Chlorkalium	= 11,61 ,,
Kohlensaures Kali	= 31,40 ,,
Kohlensaures Natron	= 23,26 ,,
Kieselsäure u. unterschwefligs. Kali	Spur
	99,34

v. Gohren[1]) fand in einer böhmischen Schlempekohle

in Wasser lösliche Körper	62,7
darin unlösliche Bestandtheile	19,6
Wasser	17,7
	100,0

1) Jahresbericht 1864 p. 200.

und in der Trockensubstanz

Kohle	9,1
Sand	6,0
Eisenoxyd und Thonerde	1,4
Kalk	2,0
Magnesia	0,3
Kali	33,0
Natron	4,0
Kieselsäure	0,6
Phosphorsäure	Spuren
Chlor	4,6
Schwefelsäure	1,2
Kohlensäure	20,0
	82,2

Wie H. Schwarz[1]) gefunden hat, enthält die Schlempekohle stets etwas Cyankalium, welches durch die Zersetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Schlempe während des Verkohlens sich bildete. Beim Lagern der Kohle entwickelt sich aus derselben Ammoniak, indem das Cyankalium durch die Feuchtigkeit der Luft in ameisensaures Kali und Ammoniak zerfällt. Die Schlempekohle enthält ferner kleine Mengen von Schwefelcyankalium. Beim Auslaugen derselben mit Wasser bildet sich aus dem Cyankalium und dem Eisen der Pfanne stets etwas Ferrocyankalium.

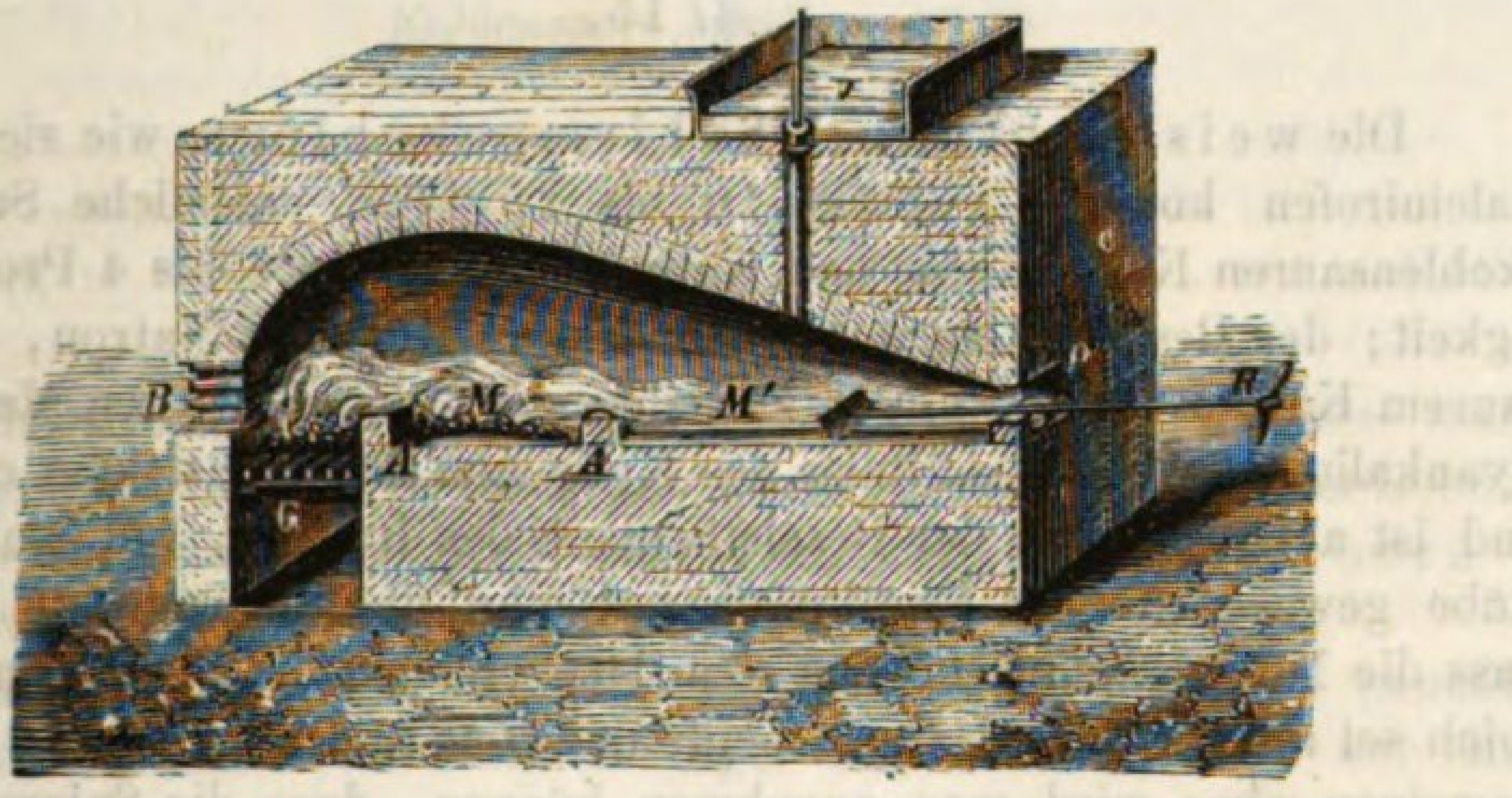
§. 14.

In den meisten Melassebrennereien des norddeutschen Bundes wird die Schlempekohle an die Salpeterfabriken abgegeben, in andern Brennereien, namentlich in denen Belgiens und Frankreichs, wird die Schlempekohle durch Calcination, Auslaugen und Krystallisirenlassen der einzelnen Salze weiter verarbeitet. Zu dem Ende dampft man die dünne Schlempe in Pfannen bis auf 38—40 ⁰ B. (= 1,33—1,35 spec. Gew.) ab und bringt die concentrirte Schlempe zum Verkohlen und Calciniren in einen Ofen, dessen Construktion aus beistehender Zeichnung erhellt (Fig. 7). Die eingedampfte Schlempe kommt zunächst in das Reservoir *V*, aus welchem es in den Ofen abgelassen werden kann. Der Ofen hat drei Abtheilungen, ähnlich einem Sulfat- oder Glaubersalzofen. Auf den Rost *G* der ersten Abtheilung kommt das Brennmaterial, in die zweite Abtheilung *M* (den Calcinirraum) die trockne Masse, die durch Abdampfen der Schlempe in der dritten Abtheilung des Ofens *M'* sich bildet. Vor jeder dieser Abtheilungen befindet sich eine Arbeitsthür, ebenso eine Thür an der andern Seite des Ofens bei *P*. Die zum Calciniren erforderliche Luft strömt theils durch den Rost *G*, theils durch Oeffnungen *B* in der Brustmauer der Feuerung ein. Wie oben bereits bemerkt, läuft die bis auf 38—40 ⁰ abgedampfte Schlempe in die als

1) Jahresbericht 1857 p. 126; 1862 p. 270.

Abdampfpfanne fungirende Abtheilung M', welche von M durch eine Brücke A' getrennt ist. Durch die Einwirkung der Hitze wird sie bald dick und teigig, durch fleissiges Rühren mit Krücken R sucht man das Zusammenballen der Masse zu vermeiden. Nachdem sie zur Trockne gebracht, schaufelt man die braungefärbte Salzmasse über A' nach dem Calcinirraum M und lässt in die Pfanne M' neue Schlempe fliessen. Die Salzmasse in M fängt alsbald an sich zu entzünden und stösst widrig

Fig. 7.



riechende Dämpfe aus. Der Calcinirprocess oder das Weissbrennen wird übrigens wesentlich befördert theils durch den Luftstrom, der durch die Oeffnungen bei B einströmt, theils durch das in der Salzmasse enthaltene salpetersaure Kali. Die Temperatur darf übrigens dabei nicht zu hoch steigen, weil sonst die Salze zu einer compacten, schwer auszulaugenden Masse schmelzen und das schwefelsaure Kali zu Schwefelkalium reducirt werden würde, welches letztere aus der Potasche nicht entfernt werden könnte.

Nach einem früheren, im Jahre 1856 von Ducastel[1]) beschriebenen Verfahren, das ein Produkt liefert, welches zwischen Schlempekohle und dem Produkte des Weissbrennens derselben in der Mitte liegt, wird die in eisernen Pfannen bis zur Syrupsconsistenz abgedampfte Schlempe in einem bis zum Rothglühen erhitzten Flammenofen behandelt, bis alles Wasser ausgetrieben und die organischen Stoffe zersetzt sind. Sobald auf der Oberfläche der erhitzten Masse keine Flammen mehr wahrzunehmen sind, zieht man die kohlige Masse aus dem Ofen und bildet Haufen, die tagelang zu glühen fortfahren, bis man endlich eine schwarze, blasige Salzmasse erhält, welche nach Ducastel's Analyse zusammengesetzt war aus

1) Jahresbericht 1856 p. 84.

Kohle	7,75
unlöslicher Substanz	35,72
kohlensaurem Kali	31,68
kohlensaurem Natron	1,76
Chlorkalium	12,28
schwefelsaurem Kali	1,33
Wasser	10,68
	100,00

§. 15.

Die **weissgebrannte Schlempekohle**, so wie sie aus dem Calcinirofen kommt, enthält 10 bis 25 Proc. unlösliche Substanzen (kohlensauren Kalk, Kohle und Kalkphosphat) und 3 bis 4 Proc. Feuchtigkeit; der Rest besteht aus kohlensaurem Kali und Natron, schwefelsaurem Kali und Chlorkalium, zuweilen auch aus namhaften Mengen von Cyankalium. Das Verhältniss des Kalis zum Natron ist kein constantes und ist abhängig von der Beschaffenheit des Bodens, auf welchem die Rübe gewachsen. In Frankreich hat man die Beobachtung gemacht, dass die Melassenpotasche aus dem Departement du Nord minder kalireich sei als aus den Departements der Oise und der Somme. Im Allgemeinen aber wird man annehmen können, dass die Salzmasse oder Salin im Mittel enthalte

7—12	Proc.	schwefelsaures Kali,
18—20	,,	kohlensaures Natron,
17—22	,,	Chlorkalium,
30—35	,,	kohlensaures Kali.

Folgende ausführliche Analyse des Salins von **Kuhlmann** (I), **Esselens** in Brüssel (II und III) und **Lefebvre** (IV, V, VI, VII) werden ein Bild über die Zusammensetzung der weissgebrannten Schlempekohle zu geben geeignet sein:

	I.	II.	III.
Kohlensaures Kali	23,6	33,7	28,98
Kohlensaures Natron	20,4	20,5	19,83
Kohlensaures Ammoniak	—	—	0,07
Chlorkalium	17,1	17,0	22,54
Schwefelsaures Kali	7,7	12,0	6,95
Cyankalium	—	—	1,60
Schwefelkalium	—	—	Spuren
Kieselerde	—	—	0,11
Wasser	8,4	6,3	4,61
Unlösliches	22,8	10,5	15,31
	100,0	100,0	100,00

I und III repräsentiren Proben mittlerer Güte, II eine vorzügliche und gut calcinirte Sorte.

	IV.	V.	VI.	VII.
Wasser und Unlösliches	26,22	19,82	17,47	13,36
Schwefelsaures Kali	12,95	9,88	2,55	3,22
Chlorkalium	15,87	20,59	18,45	16,62
Chlorrubidium	0,13	0,15	0,18	0,21
Kohlensaures Natron	25,52	19,66	19,22	16,54
Kohlensaures Kali	23,40	29,90	42,13	50,05
	100,00	100,00	100,00	100,00

In dem unlöslichen Rückstande fand Esselens:

Phosphorsauren Kalk	5,70
Stickstoff	1,50
Kohlensaure Alkalien	0,30
Kieselerde	1,60
Kohlensauren Kalk	57,00
Eisenoxyd	1,30
Kohle	32,00
Sand	0,60
	100,00

Die löslichen Salze der weissgebrannten Schlempekohle werden nach dem von Kuhlmann im Jahre 1862 bei Gelegenheit der Londoner Industrieausstellung bekannt gegebenen Raffinirverfahren von einander geschieden.

Zunächst wird die Salzmasse durch cannelirte Walzen gemahlen. Ein Arbeiter kann in zwölfstündiger Arbeit 40 Centner der Masse mahlen. Hierauf kommt das zerkleinerte Material in die Auslaugebottiche, von denen ein jeder 26,4 Centner fasst. Das Auslaugen geschieht methodisch, genau so wie in den Sodafabriken. Die aus den Bottichen ablaufende Lauge hat eine Dichte von 1,229 (= 27° B.). Der Rückstand dient als Düngemittel. Die Lauge läuft in ein grosses Reservoir von 210 Hektoliter Inhalt und wird mit abgängiger Wärme bis auf 1,26 (= 30° B.) eingeengt. Bei diesem Concentrationsgrade scheidet sich nach dem Erkalten der Lauge ein grosser Theil des schwefelsauren Kalis ab, welches man ausschöpft, abtrocknen lässt und durch Abwaschen möglichst von der anhängenden Mutterlauge befreit. Es enthält 80 Proc. Kalisulfat und ausserdem kohlensaures Kali und organische Körper und wird nach dem Leblanc'schen Process in kohlensaures Kali (vergl. S. 18) übergeführt.

Die Lauge von 30° B. wird nun in Kesseln von 90 Hektoliter Capacität mit Hülfe von Dampf von drei Atmosphären bis auf 42° B. (= 1,408) eingedampft. Hierbei scheidet sich ein Gemenge von kohlensaurem Natron und schwefelsaurem Kali ab, welches oft 30 alkalimetrische Grade zeigt. Die Lauge kommt nun in Krystallisirgefässe, in denen man sie bis auf 30° C., aber nicht weiter, abkühlen lässt. Während des Erkaltens krystallisirt Chlorkalium heraus (90 Proc. Chlorkalium und einige Procente kohlensaures Natron, entsprechend 3—5 alkalimetrischen Graden). Wenn aus Mangel an Aufsicht die Temperatur der Krystallisationsgefässe unter 30° C. fallen sollte, so überziehen sie

die Chlorkaliumkrystalle mit Krystallen von kohlensaurem Natron, was begreiflicher Weise sorgfältigst zu vermeiden ist.

Die Flüssigkeit, welche nun eine Dichte von 42° B. und eine Temperatur von 30° C. besitzt, wird in grossen Pfannen von 20 Hektoliter Inhalt

im Winter bis zu 1,494 Dichte (= 48° B.),
„ Sommer „ „ 1,51 „ (= 49° B.)

abgedampft. Mitunter treibt man im Sommer die Concentration bis auf 51° B. (= 1,54). Während dieser Arbeit fällt kohlensaures Natron in reichlicher Menge nieder; die ersten Antheile davon zeigen 82 alkalimetrische Grade, später nimmt aber die Reinheit ab bis auf 50 Grade.

Nachdem das kohlensaure Natron sich abgeschieden, bringt man die Lauge in kleine Krystallisirgefässe von 2½ Hektoliter Inhalt, in welchen man die Lauge sich selbst überlässt. Jedes Gefäss giebt nahezu 130 Kilogr. Krystalle von wechselnder Zusammensetzung, denen aber ein Doppelsalz von der Formel $KO, CO_2 + NaO, CO_2 + 12 HO$ zu Grunde liegt.

Die dunkelgefärbte Mutterlauge davon wird in einem Flammenofen abgedampft und calcinirt und bildet eine halbraffinirte Potasche, die durch Eisenoxyd röthlich gefärbt ist und den Namen Rothsalz (sel roux, *red salt*) führt. Dieses Produkt wird mit Wasser ausgelaugt und die Lauge bis auf 1,51—1,525 Dichte (= 49—50° B.) gebracht, wobei sich viel schwefelsaures Kali und kohlensaures Natron absetzen. Die Mutterlauge wird zur Trockne gebracht und im Flammenofen weissgebrannt. Das so erhaltene Produkt ist raffinirte Potasche und besteht durchschnittlich in 100 Theilen aus

kohlensaurem Kali	91,5
kohlensaurem Natron	5,5
Chlorkalium und schwefelsaurem Kali	3,0
	100,0

Das früher ausgeschiedene kohlensaure Natron von 80—85 alkalimetrischen Graden wird durch Waschen mit einer kalten und gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron von den Kalisalzen befreit und dadurch ein Produkt erhalten, welches 90 alkalimetrische Grade zeigt.

Die zum Abdampfen der concentrirten Laugen und zum Weissbrennen des trocknen Produkts dienenden Oefen müssen bis zum Rothglühen erhitzt sein, bevor man die Flüssigkeit auf die Backsteinsohle des Ofens bringt. Denn bei unzureichendem Vorwärmen filtrirt die Lauge in das Gemäuer ein und zerstört es in der kürzesten Zeit.

In Kuhlmann's Fabriken produciren drei Oefen täglich gegen 80 Centner weissgebrannte Schlempekohle, aus denen man 16,8 Centner raffinirte Potasche (21—22 Proc. vom Gewichte des Salins ausmachend) gewinnt.

Die während des Raffinirprocesses abgeschiedenen Salze — schwefel-

saures Kali und Chlorkalium — werden weiter gereinigt. Das Doppelsalz der beiden Alkalicarbonate wird mit kleinen Mengen siedenden Wassers behandelt, wodurch das kohlensaure Kali in Lösung geht, die beim Abdampfen eine sehr reine Potasche liefert. Es ist nicht zu übersehen, dass das Ferrocyankalium, welches nach H. Schwarz[1]) häufig unter den Salzen der Schlempekohle sich findet, zum Theil mit dem Chlorkalium sich absetzt und mithin dasselbe verunreinigt. Ein anderer Theil bleibt in der Lauge und giebt dann beim Calciniren zum Entstehen der rothen Farbe des Rothsalzes Veranlassung.

Folgende Analysen raffinirter Rübenpotaschesorten mögen ein Bild von deren Zusammensetzung geben:

	a.	b.	c.
Kohlensaures Kali	88,73	94,39	89,3
Kohlensaures Natron	6,44	Spuren	5,6
Schwefelsaures Kali	2,27	0,28	2,2
Chlorkalium	1,00	2,40	1,5
Jodkalium	0,02	0,11	—
Wasser	1,39	1,76	—
Unlösliches	0,12	—	—

a und b Potasche aus Waghäusel in Baden, c französische doppelt raffinirte Potasche, analysirt von H. Grüneberg.

Die rohen Rübenpotaschen (nicht zu verwechseln mit der sogenannten Rohpotasche, mit welchem Namen man gewöhnlich das Produkt des Weissbrennens der Schlempekohle, das Salin, bezeichnet) zeigen (nach den Analysen von H. Grüneberg) folgende Zusammensetzung:

	a.	b.	c.	d.	e.
Kohlensaures Kali	53,9	79,0	76,0	43,0	32,9
Kohlensaures Natron	23,1	14,3	16,3	17,0	18,5
Schwefelsaures Kali	2,9	3,9	1,19	4,7	14,0
Chlorkalium	19,6	2,8	4,16	18,0	16,0

a französische Potasche, b aus Valenciennes, c aus Paris, d aus Belgien, e aus Magdeburg.

§. 16.

Kalisalze aus den Seealgen oder Tangen[2]).

Aus den Seetangen werden als Nebenprodukt der Jod- und Bromgewinnung grosse Mengen von Kalisalzen dargestellt.

Man wendet dazu drei verschiedene Methoden an, nämlich

1) Jahresbericht 1862 p. 270.

2) Neuere Literatur über die Gewinnung der Kalisalze aus den Seetangen: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 44; E. Kopp, Monit. scientif. 1863 p. 865; Jahresbericht 1863 p. 278; Dictionnaire de chim. industrielle, Paris 1861 I p. 259 u. 441; O. Krieg, Jahresbericht 1859 p. 166; G. Lunge, Jahresbericht 1865 p. 255.

a) die ältere oder das Calcinationsverfahren, welches die Tange verbrennt und die zurückbleibende Asche einem methodischen Auslauge- und Krystallisirprocess unterwirft;

b) das Verkohlungsverfahren oder Stanford's Methode, nach welcher die Tange durch trockne Destillation in Tangkohle übergeführt werden, welche gleichfalls dem Auslaugen unterworfen wird. Die hierbei auftretenden Produkte der trocknen Destillation (photogenähnliche Flüssigkeiten) vermindern die Herstellungskosten der Kalisalze;

c) nach einem dritten (von Kemp und Wallace) vorgeschlagenen Verfahren werden die Seetange mit Wasser ausgekocht, die Abkochung wird eingedampft und der Rückstand vorsichtig eingeäschert.

Das hauptsächlich angewendete Verfahren ist das ältere. Es wird ausgeübt in Frankreich an den Küsten der Bretagne und der Basse-Normandie, insbesondere in den Umgebungen von Brest und Cherbourg[1]), ferner in Schottland und Irland.

Die Fabrikation der Kalisalze beginnt mit der Einäscherung der Pflanzen, wodurch eine halbverglaste Masse entsteht, welche man in Frankreich Varech oder Vraic, in England und Schottland Kelp nennt. Man unterscheidet den getrifteten Tang oder die Treibalgen (varech venant, *drift weed*) und den geschnittenen Tang oder die Schnittalgen (varech scié, *cut weed*); der von beiden Sorten gelieferte Kelp zeigt in Hinsicht auf Zusammensetzung und auf Handelswerth grosse Verschiedenheiten. Der geschnittene Tang (Fucus serratus und F. nodosus), in der Volkssprache der Normandie Meereiche (chêne marin) genannt, wächst auf den Felsen und Klippen und am Meeresufer und muss gesammelt werden; der getriftete Tang (Laminaria digitata), im Munde des Volkes Seequecke (chiendent marin) und Seeruthe (verges de mer, *sea-rods*) genannt, dagegen wird von den Wogen an die Küste geworfen; er enthält 25 Proc. mehr Kali und 300 Proc. mehr Jod, als der geschnittene Tang. Letzterer ist also nicht nur kaliärmer, als der getriftete Tang, sondern enthält auch mehr Natron und hat deshalb einen geringeren Werth. Der getriftete Tang ist ferner reicher an Chloralkalien, als an schwefelsauren Salzen; bei den geschnittenen Tangen gilt das Gegentheil. Da der Preis des kohlensauren Kalis den der Soda übersteigt und das Chlorkalium weit mehr werth ist, als das Chlornatrium, so ist es begreiflich, dass die getrifteten Tange (abgesehen von der grösseren Jodmenge, die sie enthalten) eine weit kostbarere Kaliquelle darbieten, als die geschnittenen Tange. Es folgt daraus, dass die westlichen Küsten Grossbritanniens, die vom Ocean bespült und durch die Stürme reichlich mit getriftetem Tang versehen werden, eine weit bessere Varechsorte liefern müssen, als die östlichen

1) Eine ausführliche Beschreibung der Varechgewinnung in der Normandie findet sich in Quatrefages, Souvenirs d'un naturaliste, Paris 1854 I p. 35.

Küsten, die eine mehr geschützte Lage haben und an welchen sich vorzugsweise der geschnittene Tang findet. Allerdings ist vieler Orten dieser natürliche Vortheil zum Theil durch die Sorglosigkeit der Landleute, die mit der Einäscherung des Tangs sich beschäftigen, compensirt.

J. Lamont fand im Kelp und zwar in derjenigen Sorte, welche aus geschnittenem Tang auf der Insel Uist (Hebriden) dargestellt wird:

Feuchtigkeit	3,0
Lösliches (a)	60,9
Unlösliches (b)	36,1
	100,0

und in diesen

Lösliches (a)		Unlösliches (b)	
schwefelsaures Kali	7,74	Schwefelcalcium	2,09
Chlorkalium	19,86	phosphorsaurer Kalk	6,44
Chlornatrium	3,47	kohlensaurer Kalk	11,17
Jodnatrium	0,20	Magnesia	5,70
Schwefelnatrium	2,92	Thonerde	0,23
unterschwefligsaures Natron	1,98	Eisenoxyd	1,42
schwefligsaures Natron	2,71	kieselsaurer Kalk	2,77
schwefelsaures Natron	15,10	Sand	1,65
phosphorsaures Natron	0,95	Kohle	3,30
kohlensaures Natron	5,15	Verlust	1,33
Verlust	0,82		36,1
	60,9		

Der Varech in der Normandie hat im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Unlösliches	57,000
Schwefelsaures Kali	10,203
Chlorkalium	13,476
Chlornatrium	16,018
Jod	0,600
Andere Salze	2,703
	100,000

Den besten Kelp der Westküste liefert die Insel Rathlin. Die Tonne Rathlin-Kelp (= $22^1/_2$ Ctr.) hat in Glasgow einen Werth von $7^1/_2$ bis $10^1/_2$ Pfd. Sterl. (= 187,50 bis 262,50 Frcs.), während der Galway-Kelp in Folge des absichtlich oder zufällig beigemengten Sandes nur 2 bis 3 Pfd. (= 50 bis 75 Frcs.) kostet. 22 Tonnen Tang im feuchten Zustande liefern

1 Tonne Kelp guter Mittelqualität,
5 bis 6 Ctr. Chlorkalium,
3 Ctr. schwefelsaures Kali.

Das käufliche Chlorkalium besteht aus 80 Proc. Chlorkalium, 8 bis 9 Proc. Wasser und 11 bis 12 Proc. Chlornatrium und schwefelsaurem Natron. Das schwefelsaure Kali aus Kelp besteht etwa zur Hälfte aus Kalisulfat, zur anderen Hälfte aus 20 Proc. Wasser und 30 Proc. eines Gemenges von Kochsalz und Glaubersalz.

Die Verarbeitung des Kelps geschieht in Schottland auf folgende Weise: Die erste Operation, die mit dem Kelp vorgenommen wird, ist die, ihn mittelst grosser Hämmer in kleine Stücke von der Grösse der kleinen Chausseesteine zu zerschlagen. So vorbereitet wird er in grossen gusseisernen Gefässen mit heissem Wasser übergossen, um alle löslichen Bestandtheile auszuziehen. Es wird dabei wie beim Auslaugen der rohen Soda verfahren, indem dieselbe Flüssigkeit mit verschiedenen Quantitäten Kelp zusammengebracht wird, zuerst mit beinahe schon ganz ausgelaugtem und erst zuletzt mit frischem Kelp, bis die Flüssigkeit 36 bis 40 Grad nach dem Twaddle'schen Aräometer oder ein specifisches Gewicht von 1,18 bis 1,20 zeigt. Der bei diesem Auslaugen bleibende Rückstand beträgt 30 bis 40 Proc. des Kelps und bildet eine dunkelgrüne erdartige Masse, der Hauptsache nach aus Kieselerde bestehend (wol meist von dem den Seepflanzen vor dem Verbrennen noch anhängenden Sande herrührend), ferner aus kohlensaurem, schwefel- und phosphorsaurem Kalk und Magnesia und Stückchen unverbrannter Kohle. Dieser Rückstand wird von Glashütten, welche Bouteillen anfertigen, gern gekauft.

Der so erhaltene wässerige Auszug des Kelps wird in gusseisernen fast halbkugelförmigen Kesseln von 2,1—2,2 Meter Durchmesser über freiem Feuer abgedampft; er enthält der Hauptsache nach Chlorkalium, viel weniger Chlornatrium, schwefelsaures und kohlensaures Kali und Natron, endlich Jodkalium, Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali und Natron; diese Salze werden zum grössten Theile nur durch abwechselndes Abdampfen und Abkühlen in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit getrennt. Das schwefelsaure Kali, als das bei weitem unlöslichste, fällt schon während des ersten Eindampfens fortwährend zu Boden und wird von den umstehenden Arbeitern mit grossen siebartig durchlöcherten Löffeln herausgeschöpft und noch feucht als *plate sulfate* in den Handel gebracht. Nachdem dieses Salz ziemlich vollständig entfernt ist, lässt man die Flüssigkeit in ein grosses gusseisernes Gefäss (*cooler*) abfliessen, wo beim Erkalten eine grosse Menge Chlorkalium herauskrystallisirt und sich an den Gefässwänden festsetzt. Die Mutterlauge hiervon wird wieder nach dem Kessel zurückgebracht. Bei dem weiteren Eindampfen fängt nun das Chlornatrium an herauszukrystallisiren. Dasselbe hat die Eigenthümlichkeit, in heissem Wasser nur sehr unbedeutend mehr löslich zu sein, als in kaltem, während die Löslichkeit der meisten anderen Salze mit der Temperatur ausserordentlich zunimmt. Man kann daher mit der Concentration der Lauge immer fortfahren, bis man glaubt, dass auch schon Chlorkalium mit herausfallen könnte. Dann schöpft man das zu Boden fallende Kochsalz heraus und bringt die Lauge wieder zur Krystallisation einer neuen Menge Chlorkalium in die Kühlgefässe, ohne besorgen zu müssen, dasselbe durch Chlornatrium verunreinigt zu erhalten. Auf diese Weise verfährt man viermal und erhält vier Kry-

stallisationen von Chlorkalium. Die erste Krystallisation davon enthält etwa 86 bis 90 Proc. reines Chlorkalium, das übrige ist meist schwefelsaures Kali; die zweite und dritte Krystallisation sind sehr rein und enthalten 96 bis 98 Proc. Chlorkalium; die vierte enthält schon etwas schwefelsaures Natron beigemischt. Die nach der vierten Krystallisation bleibende Mutterlauge wird nicht wieder eingedampft; sie zeigt 66 bis 76 Grad Tw. oder ein spec. Gewicht von 1,33 bis 1,38; sie enthält noch schwefelsaures Natron, Schwefelverbindungen der Alkalien und unterschwefligsaure Salze derselben, die kohlensauren Alkalien und Jodkalium. Diese Flüssigkeit wird in einem flachen offenen, unter freiem Himmel stehenden Gefässe langsam mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es erfolgt ein heftiges Aufbrausen, indem Kohlensäure und Schwefelwasserstoff gasförmig davon gehen; an der Oberfläche setzt sich in Folge der Zersetzung der Polysulfurete und Hyposulfite ein dicker Schaum von reinem Schwefel ab. Man schöpft ihn zum Abtropfen und Trocknen ab, um ihn dann in den Handel zu bringen [1]). Nachdem die genannten Gase vollständig entwichen sind, mischt man die Flüssigkeit mit einer noch grösseren Quantität Schwefelsäure, fügt eine gewisse Menge feingemahlenen Braunstein hinzu und verarbeitet die Mischung auf Jod (siehe dieses).

A. W. Hofmann hat mit Recht hervorgehoben, dass das Kuhlmann'sche Verfahren der Behandlung und Trennung der Salze der Schlempekohle bei der Verarbeitung des Kelps und Varechs Beachtung finden sollte. In den französischen Fabriken, z. B. in der von Cournerie et fils et Cie in Cherbourg [2]) ist dies übrigens schon der Fall.

§. 17.

Da bei der Verarbeitung der Seealgen durch Einäschern und Auslaugen der Asche (Kelp, Varech) grosse Mengen werthvoller Stoffe, insbesondere namhafte Antheile von Jod, durch Verflüchtigung verloren gehen, so hat man versucht, die Einäscherung zu umgehen und die Algen durch Destillation nur zu verkohlen. Die Tang- oder Algenkohle ist alsdann (analog der Schlempekohle) das Material zur Darstellung der Kalisalze und des Jods.

Wie es scheint, ist die Verarbeitung der Seealgen durch Destillation von Krafft und Laurot zu Granville im Jahre 1852 [3]) erfunden aber nicht weiter verfolgt worden. Zu der nämlichen Zeit liess sich der Jodfabrikant Tissier in Conquet die neue Methode für Frank-

1) Nach Lunge's Mittheilungen ist in der Fabrik von Paterson in Glasgow die jährliche Ausbeute an Schwefel aus Kelp gegen 2000 Ctr.

2) Jahresbericht 1867 p. 191.

3) Jahresbericht 1864 p. 185.

reich patentiren. 1862 trat E. C. Stanford[1]) mit demselben Verfahren auf. Es wird seitdem in der Technik allgemein das Stanford'sche Verfahren genannt.

Die Algen werden getrocknet, zu Kuchen zusammengepresst, ähnlich dem Presstorf, und dann in Gasretorten der trocknen Destillation unterworfen. Die Produkte der Destillation werden in gewöhnlicher Weise aufgesammelt. Die so erhaltene Algen- oder Tangkohle giebt beim Behandeln mit siedendem Wasser alle Salze (Jodüre, Chlorüre, Sulfate etc.) ab und zeichnet sich nach dem Trocknen durch grosses Entfärbungsvermögen aus. Die Fucuskohle enthält 33 Proc. Kohle, der Rest besteht aus Alkali- und Erdsalzen. Die flüchtigen Produkte sollen auf Paraffin, Photogen, Essigsäure, Ammoniaksalze und Leuchtgas verarbeitet werden. Bei der Destillation geben 100 Th. frische Algen

68,5—72,5	Th.	ammoniakalisches Wasser,
4,0	„	Theer,
7,0—7,5	„	Algenkohle,
2,0—2,5	„	Leuchtgas.

Obgleich Stanford's Verfahren durchaus rationell zu nennen ist, so zeigen sich doch bei seiner Ausführung im Grossen mannichfache Schwierigkeiten[2]), die seine Einführung in Frankreich und Schottland verhindert haben.

Ebenso unausführbar erwiesen sich die Vorschläge von Kemp (1850)[3]), die Algen mit Wasser zu extrahiren und aus dem Auszuge die Salze und insbesondere das Jod zu gewinnen. Wallace[4]) analysirte eine aus Laminaria digitata in verbesserter Weise (durch Auskochen der Algen mit Wasser, Eindampfen der Abkochung und vorsichtiges Einäschern des Rückstandes) dargestellten Kelp. Es fanden sich

kohlensaures Natron	1,01
schwefelsaures Natron	3,90
Jodnatrium	1,78
Chlornatrium	36,47
Chlorkalium	42,49
schwefelsaures Kali	14,35
	100,00

Was die Menge der aus den Seealgen gewonnenen Kalisalze betrifft, so belief sich dieselbe im Jahre 1865 nach Joulin[5])

in Frankreich	auf	1,500,000 Kilogr.
„ Schottland, Irland und England	„	1,200,000 „
		2,700,000 Kilogr. = 54,000 Ctr.

Angesichts der riesigen Stassfurter Chlorkaliumfabrikation hat somit die Kalisalzgewinnung aus Seealgen nur noch geringe Bedeutung.

1) Jahresbericht 1862 p. 243.
2) Monit. scientif. 1863 p. 872.
3) Chemic. Gázette 1850 p. 250.
4) Jahresbericht 1860 p. 181.
5) Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 100.

§. 18.

Kalisalze aus dem Schweisse der Schafwolle[1]).

Es ist bekannt, dass mit den Kräutern und Gräsern, welche die Schafe auf der Weide fressen, dem Boden grosse Mengen von Kali entzogen werden, welche, nachdem sie durch den Schaforganismus gewandert, zugleich mit dem Schweiss durch die Haut ausgeschieden und in der Wolle als Wollschweiss (suint) abgelagert werden. Die Untersuchungen Chevreul's haben gezeigt, dass der Wollschweiss fast den dritten Theil des Gewichts roher Merinowolle ausmacht und dass der in kaltem Wasser lösliche Theil aus dem Kalisalze einer Fettsäure (sudorate potassique, suintate de potasse) besteht. Der Schweiss findet sich in geringerer Menge in grober Wolle als in feiner. Im Durchschnitte beträgt er 15 Proc. vom Gewicht des rohen Vliesses.

Die Menge des Wollschweisses, welche beim Waschen der Wolle in Lösung tritt, und das Quantum des darin enthaltenen Kalis ist so bedeutend, dass im Jahre 1860 von den französischen Technikern Maumené und Rogelet auf die Verarbeitung des Wollschweisses eine Methode der Potaschengewinnung gegründet wurde, welche in den Centren der französischen Wollindustrie, in Rheims, Elbeuf und Fourmies, Wurzel gefasst hat. Man kauft die Waschwässer nach einem Tarif, der sich nach der Concentration dieser Wässer richtet (1000 Kilogr. Wolle geben Waschwässer, welche nach Chandelon bei einem spec. Gewicht von 1,03 mit 5 Fr. 48 Ct., von 1,05 mit 10 Fr. 45 Ct., von 1,25 mit 18 Fr. 47 Ct. bezahlt werden), dampft dieselben zur Trockne ab und erhitzt den trocknen kohligen Rückstand in Gasretorten, wobei Kohlenwasserstoffgas und Ammoniak sich entwickeln, die durch Gasreiniger geleitet werden, damit das Ammoniak zurückgehalten und das Kohlenwasserstoffgas als Leuchtgas Anwendung finden könne. In dem kohligen Rückstand in der Retorte sind die Kalisalze enthalten, welche mittelst Wasser extrahirt werden. Die durch Auslaugen erhaltene Flüssigkeit enthält kohlensaures und schwefelsaures Kali und Chlorkalium, die man nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Abdampfen und Krystallisirenlassen von einander trennt. Das so erhaltene kohlensaure Kali hat die Eigenthümlichkeit, kein Natron zu enthalten. Der ausgelaugte Rückstand enthält erdige Körper und eine kohlige Substanz, die so fein zertheilt ist, dass sie als schwarze Farbe Anwendung finden

1) Neuere Literatur über die Gewinnung der Kalisalze aus dem Wollschweisse: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 41; E. Kopp, Monit. scientif. 1863 p. 827; Maumené und Rogelet, Jahresbericht 1860 p. 199; 1863 p. 275; Chandelon, Jahresbericht 1864 p. 200; Anderson, Jahresbericht 1865 p. 292; Fuchs, Jahresbericht 1865 p. 294; Balard u. Jacquelain, Jahresbericht 1865 p. 295; 1867 p. 236.

könnte. Nach Maumené und Rogelet enthält ein Vliess von 4 Kilogr. Schwere 600 Grm. Wollschweiss, welcher 198 Grm. reines kohlensaures Kali zu liefern vermag. Nach einer Schätzung von Fuchs reducirt sich die Menge Wollschweiss auf 300 Grm., worin

schwefelsaures Kali	7,5 Grm.	= 2,5 Proc.
kohlensaures Kali	133,5 „	= 44,5 „
Chlorkalium	9,0 „	= 3,0 „
organische Stoffe	150,0 „	= 50,0 „
	300,0 Grm.	100,0 Proc.

Die Wollfabrikanten

von Rheims	waschen jährlich	10	Millionen Kilogr.	Wolle
„ Elbeuf	„ „	15	„ „	„
„ Fourmies	„ „	2	„ „	„
		27	Millionen Kilogr.	Wolle

welche von 6,750,000 Stück Schafen geliefert werden. Diese Quantität Wolle würde nach Maumené 1,167,750 Kilogr. Potasche liefern können, einen Werth von 80—90,000 Pfd. Sterl. (1—$1^1/_8$ Million Gulden s. W.) repräsentirend. Maumené und Rogelet schätzen die Anzahl der Schafe in Frankreich auf 47 Millionen Stück; könnte man aus der Wolle derselben alles Kali gewinnen, so würde Frankreichs Boden alles Kali liefern, das die französische Industrie bedarf. Diese Wolle könnte nämlich an kohlensaurem Kali 12 Mill. Kilogr. liefern, daraus, sagen die Urheber des neuen Verfahrens, könne man darstellen $17^1/_2$ Mill. Kilogr. Salpeter und 1870 Mill. Patronen, jede mit 12,5 Grm. Schiesspulver.

In England werden 55 Millionen Wollvliesse jährlich producirt und 22 Millionen importirt. Diese 77 Millionen Vliesse könnten nach Anderson 380,000 Centner kohlensaures Kali mit einem Geldwerthe von fast 7 Millionen Gulden liefern. Das aus dem Wollschweisse gewonnene Kali ist sehr rein und enthält nur etwa 4 Proc. Natronsalze.

Begreiflicherweise kann die neue Potaschengewinnung nur in den Mittelpunkten der Wollindustrie Eingang finden, der kleine Landwirth wird immer besser thun, mit seinen Wollwaschwässern den Boden zu düngen und somit ihm das zurückzugeben, was er durch die Vegetation, die als Schaffutter diente, verlor.

Ist nun auch durch die Stassfurter Kalisalzindustrie die Verarbeitung des Schafwollschweisses auf Potasche in den Hintergrund gedrängt, so bietet doch diese eigenthümliche Potaschegewinnung Stoff genug zum Nachdenken für den Schafzüchter und für den Physiologen. Denn sehr nahe liegt der Gedanke, dass, da die Bildung des Wollhaares und Abscheidung von Kalisalzen in dem Organismus des Schafes zu gleicher Zeit und an dem nämlichen Orte stattfinden, möglicherweise eine vermehrte Kalizufuhr die Qualität der Wolle beeinflussen könnte. Wenn es sich um die Produktion von Wollsorten mit bestimmten Eigenschaften handelt, wäre es vielleicht vortheilhaft, das Lecksalz zeitweilig durch

Stassfurter Chlorkalium zu ersetzen. Es ist bemerkenswerth, dass die Schafe einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium den Vorzug geben vor reinem Kochsalz.

§. 19.

Darstellung gereinigter Potasche.

In früherer Zeit, als man die Potasche vorzugsweise durch Auslaugen der Holzasche erhielt, musste die Potasche als ein Gemenge von kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali und Chlorkalium betrachtet werden, in welchem der Gebrauchswerth der einzelnen Kalisalze ein sehr verschiedener war [1]). Seitdem das kohlensaure Kali aus der Schlempekohle und auf chemischem Wege durch Umsetzung von Chlorkalium und Kalisulfat dargestellt wird und somit ein reineres Produkt als früher in den Handel kommt, sucht man die Rohlauge methodisch zu verarbeiten, wie es bei der Darstellung der amerikanischen Potasche, bei der Verarbeitung der Salze der Schlempekohle und des Kelpes der Fall ist, und die einzelnen Salze derselben in möglichst reiner Gestalt auszuscheiden.

Kohlensaures Kali, wie es als Laboratoriums- oder pharmaceutischer Artikel auftritt, erhielt man früher durch Glühen von Weinstein oder eines Gemenges von Weinstein und Salpeter, oder auch durch Glühen von essigsaurem Kali. Gegenwärtig stellt man es durch vorsichtiges Glühen eines Gemenges von Kalisalpeter mit überschüssiger Kohle, oder durch Glühen von Kalicarbonat, oder endlich durch Zersetzen des Chlorkaliums durch Oxalsäure in der Glühhitze dar ($2\,ClK + C_4H_2O_8 = 2\,KO, CO_2 + 2\,ClH + 2\,CO$).

In England geschieht die Darstellung von kohlensaurem Kali fabrikmässig. In einer Fabrik in Lancashire stellt man (nach G. Lunge)[2]) wöchentlich 20—30 Tonnen à 20 Ctr. dar. Man verwendet sie dort zur Flintglasfabrikation. Das Flintglas Englands verdankt seine Farblosigkeit wol nicht allein der Anwendung von Bleiglas überhaupt, sondern im Speciellen auch der Verwendung ganz reiner Materialien. Das hier in Rede stehende ist reines krystallisirtes kohlensaures Kali mit 16 bis 18 Proc. Wassergehalt, was nicht ganz 2 Aeq. Krystallwasser entspricht; das zweite Aequivalent wird durch die Hitze bei der Fabrikation schon theilweise ausgetrieben. Das Salz erscheint in kleinen Würfeln, etwa wie das gereinigte Stassfurter Chlorkalium. Als Rohmaterial dient die amerikanische Perlasche; dieselbe hat drei Flammenofen-Operationen zu passiren, bevor sie in dem Schlussstadium anlangt. Zuerst wird sie in einem Flammenofen von der Bauart eines

1) Vergl. Monit. scientif. 1863 p. 870.
2) Jahresbericht 1866 p. 215.

gewöhnlichen Sodaofens geschmolzen und zwar unter Zusatz von Sägespänen, um das ätzende Kali und Schwefelkalium in kohlensaures zu verwandeln. Dies ist also ganz dieselbe Operation, wie sie in den meisten englischen Sodafabriken bei der Soda beobachtet wird. Die geschmolzene Asche wird nun aufgelöst und die Lösung durch Ruhe geklärt, dann von dem Bodensatze klar abgezogen und in einem Flammenofen zur Trockne verdampft; die Masse stellt jetzt ein grauschwarzes Pulver dar. Nun wird sie noch einmal aufgelöst, die Lösung durch Absitzenlassen geklärt und in einem dritten Flammenofen zur Trockne verdampft; jetzt erscheint das Produkt erst weiss. Es wird nun zum dritten Male aufgelöst, so weit verdampft, dass beim Erkalten alles schwefelsaure Kali herauskrystallisirt und die Mutterlauge davon wiederum so lange eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einer Krystallmasse mit dem oben erwähnten Wassergehalte erstarrt. So umständlich auch dieses Verfahren scheint, so haben doch viele Versuche an jenem Orte ergeben, dass man keine einzige der beschriebenen Operationen auslassen kann, wenn man hinreichende Reinheit der Potasche erreichen will, und im Uebrigen macht sich das Verfahren auch bezahlt, da die gereinigte Potasche mit 16 Proc. Wassergehalt an die Glasfabrikanten für 36 Pfd. Sterl. per Tonne (12 Thlr. oder 21 Gulden rhein. per Centner oder 50 Kilogr.) verkauft wird.

§. 20.

Darstellung von Aetzkali.

Das Aetzkali oder Kalihydrat (KO, HO oder $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, in 100 Theilen aus 83,97 Kali und 16,03 Wasser bestehend) wird gegenwärtig, namentlich in England, fabrikmässig dargestellt.

Die hauptsächlich dazu angewendete Methode besteht darin, kohlensaures Kali (wie es aus dem Chlorkalium der Kaluczer Sylvine, der Stassfurter Carnallite, der Schlempekohle und des Kelps durch Leblanc's Process gewonnen wurde) in Form von Rohpotasche (d. h. mit Schwefelcalcium und Kalkhydrat gemengt, wie dieselbe aus dem Calcinirofen kommt) mit Wasser auszulaugen und die Lauge durch Behandeln mit Aetzkalk kaustisch zu machen. Vortheilhafter, d. h. zeit- und materialersparender ist es, wenn man die Quantität Steinkohle, welche man dem Gemenge von schwefelsaurem Kali und Kalkstein behufs der Fabrikation von Mineralpotasche zusetzt, etwas vergrössert, die Schmelzung entsprechend länger währen lässt und die gewonnene Rohpotasche sofort mit Wasser von 50° C. auslaugt. Man umgeht dadurch die nachträgliche Kaustificirung der Rohlauge durch Kalk. Die Lauge wird, um an Brennstoff beim Abdampfen zu sparen, nach dem von

Dale[1]) gegebenem Beispiele zum Speisen des Dampfkessels benutzt und darin bis auf das spec. Gewicht von 1,25 gebracht. Hierauf wird sie in offenen Pfannen unter Ausschöpfung der sich ausscheidenden fremden Salze zur Trockne abgedampft. Man verwendet gegenwärtig vielfach das Aetzkali zur Umsetzung des Natronsalpeters in Kalisalpeter und (neben Aetznatron) zur Darstellung der Oxalsäure aus Sägespänen. Unter denjenigen Reaktionen, bei denen Aetzkali auftritt, sind für die Bereitung von Aetzkali örtlich beachtenswerth:

1) Zersetzung von schwefelsaurem Kali mit Aetzbaryt;

2) Ueberführung von Chlorkalium in Kieselfluorkalium und Zersetzen des letzteren durch Aetzkalk;

3) Glühen von Kalisalpeter mit Kupferblech.

Folgende Tabelle von Dalton und H. Mehrens zeigt den Gehalt der Kalilauge an Kali bei den verschiedenen spec. Gewichten:

Spec. Gewicht.	*Grade nach Baumé.*	*Kaliprocente.*
1,06	9	4,7
1,11	15	9,5
1,15	19	13,0
1,19	24	16,2
1,23	28	19,5
1,28	32	23,4
1,39	41	32,4
1,52	50	42,9
1,60	53	46,7
1,68	57	51,2

§. 21.

Prüfung der Potasche[2]).

Mit dem Namen Alkalimetrie fasst man diejenigen technisch-analytischen Methoden zusammen, welche die Werthermittelung der Potasche, der Soda und des Aetznatrons zum Zweck haben. Da in den meisten Fällen es sich um eine Prüfung der Potasche (Kalimetrie oder Potassometrie) oder von Soda (Sodametrie) handelt, und der Werth dieser Alkalisalze fast immer im directen Verhältniss zu der Menge des darin enthaltenen kohlensauren Alkalis steht, so ist die Aufgabe der Alkalimetrie, den Gehalt der Potasche an kohlensaurem Kali und den Gehalt der Soda an kohlensaurem Natron mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit zu ermitteln. Es giebt hierzu zwei Wege, nämlich

α) die Säuremenge (volumetrisch) zu bestimmen, welche zur völligen Neutralisation des kohlensauren Alkalis erforderlich ist;

β) die Quantität der Kohlensäure (durch Wägung) zu ermitteln, welche durch stärkere Säuren aus der Potasche oder der Soda ausgetrieben werden kann.

1) Jahresbericht 1863 p. 221; 1866 p. 218.

2) Der Raumersparniss halber ist in §. 21 abgehandelt die Prüfung der Potasche und die der Soda.

Beider Verfahren kann man sich selbstverständlich nur dann bedienen, wenn ausser dem betreffenden kohlensauren Alkali keine andern kohlensauren Salze in der zu untersuchenden Probe sich finden. Die unter α anzuführende alkalimetrische Probe heisst die volumetrische Probe, die unter β zu beschreibende die Gewichtsprobe.

α) Die volumetrische Probe. Nach dieser zuerst von F. A. Descroizilles angewendeten und später von Gay-Lussac verbesserten Probe, zu welcher die Idee indessen von Richter ausgegangen ist, dient die Quantität Schwefelsäure, welche erforderlich ist, um aus der Potasche oder der Soda alle Kohlensäure auszutreiben, als Maassstab für den Werth der untersuchten Substanz. Die zeitraubenden Wägungen sind hierbei so viel als thunlich in Messungen verwandelt, weshalb eben diese Methode volumetrische Probe oder, weil man bei ihr eine Säure von genau bestimmtem Säuregehalt (*titre*) anwenden muss, Titrirprobe genannt wird.

Nach der Gay-Lussac'schen Methode, die jedoch schon längst durch die Mohr'sche Methode verdrängt ist, wendet man als Probesäure verdünnte Schwefelsäure an, die so titrirt ist, dass sie in 1 Liter bei 15° C. genau 100 Grm. Schwefelsäure (SO_3, HO) enthält (oder in 100 Graden des ehedem üblichen Alkalimeters 5 Grm. Schwefelsäure entsprechend 4,807 wasserfreiem Kali). Man füllt die bekannte Gay-Lussac'sche Bürette, welche in halbe Kubikcentimeter eingetheilt ist, bis zum Nullpunkt mit Probesäure an; darauf wägt man 4,807 Grm. Potasche oder 3,185 Grm. Soda ab, löst diese in siedendem Wasser und setzt zu der Lösung so lange von der Probesäure aus der Bürette, bis die Sättigung erfolgt ist. Um den Sättigungspunkt genau bestimmen zu können, wird die Lösung des Alkalisalzes mit etwas Lakmustinktur bläulich gefärbt; mit dem Zugiessen der Probesäure hört man erst dann auf, wenn die Lösung eine carminrothe Farbe angenommen hat. Da aber ein Theil der zuletzt frei werdenden Kohlensäure in der Flüssigkeit zurückbleibt und sie ebenfalls roth färbt, so bleibt einige Unsicherheit, die indessen einigermaassen beseitigt wird, wenn man zuletzt Lakmuspapier zu Hülfe nimmt, dessen Röthung eine bleibende sein muss. Aus der Zahl der verbrauchten halben Kubikcentimeter der Probesäure schliesst man dann auf den Gehalt der untersuchten Soda oder Potasche. Genauer wird die Probe, wenn man die Probesäure so titrirt, dass 1 Liter derselben 1 Aeq. Schwefelsäure (= 49 Grm. SH_3, HO) enthält. 100 Kubikcentimeter dieser Säure entsprechen 5,3 Grm. kohlensauren Natrons und 6,9 Grm. kohlensauren Kalis. Werden bei der alkalimetrischen Probe 4,71 Grm. Potasche oder 3,1 Grm. Soda abgewogen, so drücken die zur Neutralisation verwendeten Kubikcentimeter Säure die Procente von Kali und Natron (wasserfrei) aus; dagegen werden die Procente an reinem kohlensauren Kali ausgedrückt, wenn man zur Probe 6,91 Grm. Potasche oder 5,3 Grm. Soda abwägt. Anstatt der Schwefelsäure

zur Herstellung der Probesäure ist von Humbert[1]) das zweifach-schwefelsaure Kali vorgeschlagen worden, welches zwischen 100 und 200° getrocknet, constant zusammengesetzt sei und in fester Form abgewogen werden könne. Wittstein hatte schon früher die Weinsäure vorgeschlagen; da die Weinsäure die Lakmustinktur nicht so hellroth färbt, als es die Schwefelsäure thut, so ist der Neutralisationspunkt etwas schwieriger zu treffen. Weit wichtiger ist die von Fr. Mohr[2]) in die Alkalimetrie eingeführte Oxalsäure, welche in Combination mit der Quetschhahnbürette die alkalimetrischen Operationen abgekürzt und vereinfacht haben. Die krystallisirte Oxalsäure ($C_2O_3, 3\,HO = 63$) empfiehlt sich zur Alkalimetrie, weil sie stark sauer ist und der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Lakmus nicht nachsteht, im trocknen Zustande unverändert bleibt, nicht zerfliesst und nicht verwittert und deshalb auf der Wage mit grosser Genauigkeit gewogen werden kann; ihre Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren nicht und schimmelt nicht wie die Lösung der Weinsäure, auch ist dieselbe beim Erhitzen nicht flüchtig. Zur Herstellung der Probesäure werden 63 Grm. der krystallisirten Oxalsäure in Wasser gelöst, so dass die Lösung genau 1 Liter beträgt. Der sauren Probeflüssigkeit entspricht eine zweite, welche aus einer Auflösung von möglichst kohlensäurefreiem Aetznatron besteht. Sie ist so titrirt, dass beim Vermischen derselben mit einem gleichen Volumen der Probesäure der letzte Tropfen Natron die Farbe der zugesetzten Lakmustinktur aus Roth in Blau überführt. Damit das Probenatron beim Aufbewahren keine Kohlensäure anziehen kann, verschliesst Mohr die Flasche mit einem Kork, durch welchen ein Glasrohr von der Form eines Chlorcalciumrohres geht, in welchem sich ein fein geriebenes Gemenge von Glaubersalz mit Actzkalk befindet. Zu einer kalimetrischen Probe wiegt Mohr von der geglühten und wasserfreien Potasche $^1/_{10}$ Atom in Grammen ab, mithin 6,911 Grm. Potasche (oder 5,32 Grm. Soda). Da die Probeflüssigkeit in 1000 Kubikcentim. 1 Atom Oxalsäure enthält, so würden 100 Kubikcentim. dieser Flüssigkeit genau $^1/_{10}$ Atom des Alkalis sättigen. Man bringt die Potasche mit etwas Lakmustinktur in eine kleine Kochflasche und lässt einen Strahl Probesäure hinzu, welche die Potasche unter Aufbrausen zersetzt. Die Farbe geht aus Blau in Violett über und das Aufbrausen wird schwächer. Man bringt nun die Flüssigkeit zum Kochen und lässt noch mehr Probesäure hinzu, bis die Farbe vollkommen zwiebelroth geworden, dann lässt man noch Probesäure im Ueberschuss bis zu den nächsten vollen 5—6 Kubikcentim. hinzu. Das Alkali ist nun entschieden übersättigt; durch Kochen, Schütteln und Hineinblasen und zuletzt Aussaugen mit einer Glasröhre wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt. Der Sättigungs-

1) Dingl. polyt. Journ. CXLII p. 48; Jahresbericht 1857 p. 126.
2) Fr. Mohr, Titrirmethode, 2. Aufl. 1862 p. 61.

punkt des Alkalis ist jetzt um 2—5 Kubikcentim. überschritten und dies muss genau bestimmt werden. Man füllt jetzt eine in $^1/_{10}$ Kubikcentimeter getheilte Handpipette bis an den Nullpunkt mit Aetznatron und lässt dasselbe tropfenweise in die rothe Alkaliflüssigkeit fallen, indem dieselbe dabei umgeschwenkt wird. Die Farbe geht jetzt rasch aus Hellroth in Violett und dann plötzlich in klares Blau über. Man liest jetzt die verbrauchten Kubikcentimeter Aetznatron ab und zieht sie von den verbrauchten Kubikcentimetern Probesäure ab; der Rest giebt die Procente an chemisch reinem kohlensauren Kali. Beispiel. 3,455 Grm. = $^1/_{20}$ Atom Potasche brauchten 36 Kubikcentim. Probesäure und 3 Kubikcentim. Probenatron = 33 Kubikcentim. Probesäure = 66 Proc. kohlensaures Kali (da anstatt $^1/_{10}$ Atom nur $^1/_{20}$ Atom angewendet worden war, so mussten die Kubikcentimeter der Säure verdoppelt werden, um Procente zu erhalten). A. P. Price[1]) empfiehlt als kalimetrische Probe ein Verfahren, welches im Wesentlichen mit dem von Mohr übereinstimmt, nur mit dem Unterschiede, dass Price statt Natronlösung Ammoniak anwendet. Pincus[2]) schlägt den kohlensauren Kalk und die Salpetersäure als Grundlage der Alkalimetrie vor. Die Titrirungen, welche in den Sodafabriken gewöhnlich in grösseren Porcellanschalen ausgeführt werden, werden bekanntlich dadurch aufgehalten, dass, besonders nach Zusatz einer etwas grösseren Säuremenge, durch das Entweichen der Kohlensäure ein Schaum sich bildet, welcher den Gang der Operation nicht mehr erkennen lässt und durch Rühren, Blasen u. dgl. nichts entfernt werden kann. Nach F. Bangert und Wildenstein[3]) besteht ein einfaches Mittel, um diesen lästigen Schaum nicht aufkommen zu lassen, darin, der siedendheissen Sodalösung vor dem Zusatze der Säure ein Decigramm Paraffin zuzusetzen, welches sich über die Oberfläche der Flüssigkeit ausbreitet und das Wiederverschwinden des entstandenen Schaumes veranlasst.

β) Die Wägungsprobe. Unter den kalimetrischen Verfahren, die sich auf die Ermittelung der Kohlensäuremengen durch Wägung gründen, welche durch Zusatz einer stärkern Säure aus der Potasche ausgetrieben werden, steht das von Fresenius und Will oben an. Früher bedienten sich die Genannten eines höchst einfach construirten Apparates (Fig. 8), welcher sehr geeignet ist, den Vorgang möglichst zu versinnlichen. Man bringt in einen kleinen Kolben *A* die Potasche in dem Röhrchen *a*, die Säure, welche zur Zersetzung dienen soll (Salzsäure oder besser verdünnte Schwefelsäure) in dem Röhrchen *b*, welches so lang sein muss, dass es sich nicht horizontal legen kann, verschliesst darauf den Kolben mit einem Korke, durch welchen ein Chlorcalcium-

1) Journ. für prakt. Chemie LXIV p. 440.
2) Journ. für prakt. Chemie LXXVI p. 171; Jahresbericht 1850 p. 178.
3) Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 p. 324.

rohr B und ferner eine dünne Glasröhre c geht, welche mit ihrem einen Ende fast auf den Grund von A reicht, an ihrem äusseren Ende aber durch ein Wachskügelchen d verschlossen wird. Der so vorgerichtete Apparat wird gewogen und die Säure alsdann durch Neigen des Kolbens allmälig aus dem Röhrchen b ausgegossen. Die Kohlensäure entweicht durch das Chlorcalciumrohr und wird darin getrocknet. Nach beendigter Kohlensäureentwicklung entfernt man das Wachskügelchen, befestigt an die Röhre c ein Chlorcalciumrohr und saugt an B, bis die Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Der Apparat wird nun wieder gewogen; der Gewichtsverlust giebt die Menge der Kohlensäure an, welche in der Potasche enthalten war. Obgleich beistehender Apparat genaue Resultate giebt, so eignet sich derselbe, weil er nur mit sehr kleinen Mengen von Potasche zu arbeiten gestattet, kaum zu technischen Untersuchungen. Es wurde daher ein Apparat (Fig. 9) construirt, bei welchem das Austrocknen der Kohlensäure nicht durch Chlorcalcium, sondern einfach durch dieselbe Schwefelsäure bewirkt wird, mittelst deren man die Kohlensäure aus der Potasche austreibt. In den Kolben A bringt man die abgewogene Potasche und füllt alsdann den Kolben bis zum dritten Theil mit Wasser an; B wird bis zur Hälfte mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure angefüllt. Die Röhre a ist an ihrem Ende b durch ein Wachskügelchen verschlossen. Die Pfropfen werden alsdann aufgesetzt und der Apparat wird gewogen. Man saugt nun aus der Röhre d etwas Luft und verdünnt somit die Luft im ganzen Apparate. Die Folge davon ist, dass die in B befindliche Schwefelsäure in der Röhre c in die Höhe steigt und in den Kolben A herüberfliesst. Die sich in A entwickelnde Kohlensäure kann nur durch die Schwefelsäure entweichen, wo sie alles Wasser abgiebt. Wenn nach öfterem Saugen durch neues Hinzutreten von Schwefelsäure keine Kohlensäure sich mehr entwickelt, so entfernt man das

Fig. 8.



Fig. 9.



Wachs vom Ende der Röhre *a* und saugt bei *d* so lange, bis alle Kohlensäure, mit welcher der Apparat noch erfüllt war, durch Luft ersetzt ist. Man lässt den Apparat erkalten, trocknet ihn ab und wägt ihn, nachdem man das Wachskügelchen wieder auf *a* gebracht hat. Da die Gewichtsverminderung nothwendig dem Gewicht der entwichenen Kohlensäure gleich sein muss, so erfährt man hierdurch die Menge der Kohlensäure und somit auch die des reinen kohlensauren Kalis, welches derselben entspricht.

Es ist klar, dass vorstehendes Verfahren, je nach der Zusammensetzung der Potasche, auf geeignete Weise abgeändert werden muss. Alle Salze, welche flüchtige Säuren enthalten, müssen, wenn sie in der Potasche vorkommen, einen störenden Einfluss auf die Methode ausüben; kohlensaurer Kalk ist hierbei nicht in Betracht zu ziehen, da derselbe, falls er zugegen sein sollte, durch blosses Behandeln der Probe mit Wasser getrennt werden kann. Enthält dagegen die Potasche Schwefelkalium, ein schweflig- oder unterschwefligsaures Salz, so setzt man zu der Probe eine Messerspitze voll gelben chromsauren Kalis; sowol der Schwefelwasserstoff, als auch die schweflige Säure werden dadurch im Momente des Freiwerdens zersetzt und die entstehenden Produkte oder Edukte (schwefelsaures Chromoxyd, Wasser und Schwefel) bleiben sämmtlich zurück. Enthält die Potasche ätzendes Kali, wie es bei den nordamerikanischen Potaschen der Fall ist, so würde das Verfahren einen zu geringen Kaligehalt angeben. In diesem Falle, der bei deutschen und russischen Potaschen indessen nie eintritt, befeuchtet man die Potasche vorher mit kohlensaurem Ammoniak, trocknet und glüht sie.

Da die Potasche äusserst hygroskopisch ist, so reicht es keineswegs hin, um den Handelswerth derselben richtig zu bestimmen, lediglich anzugeben, wie viel kohlensaures Kali darin enthalten ist, sondern diese Angabe muss sich auf wasserfreie Potasche beziehen und man muss auch noch wissen, wie viel Wasser sie enthält. Um den Wassergehalt zu erfahren, erhitzt man eine gewogene Menge, z. B. 10 Grm., Potasche in einem Schälchen von Eisenblech über der Weingeist- oder Gaslampe oder über einem Kohlenfeuer so lange, bis alles Wasser ausgetrieben ist, was man daran erkennt, dass eine darüber gehaltene Glasscheibe sich nicht mehr beschlägt, wozu in der Regel fünf Minuten genügend sind. Der Gewichtsverlust, in Decigrammen ausgedrückt, zeigt den Wassergehalt in Procenten an. Von dieser so getrockneten Potasche werden 6,23 Grm. abgewogen und auf die angegebene Weise weiter behandelt. Da 6,29 Grm. Potasche (und 4,84 Grm. Soda), wenn sie reines kohlensaures Alkali wären, genau 2 Grm. Kohlensäure enthalten, so zeigen je 2 Centigramme Verlust ein Procent kohlensaures Kali an. Betrug der Gewichtsverlust des Apparates bei der Prüfung einer Potasche 1,64 (= 164 Centigramme), so enthielt diese Potasche $^{164}/_{2}$ = 82 Proc. kohlensaures Kali. Für den wissenschaftlichen Ge-

brauch würde es genügen, die so erhaltenen Resultate in Procenten auszudrücken und z. B. zu sagen, eine Potasche enthält in 100 Theilen

kohlensaures Kali	82
fremde Salze	8
Wasser	10
	100

Für den commerciellen Verkehr jedoch und um den Handelswerth (titre) der Potasche auszudrücken, ist diese Methode unbequem, da die Potasche Wasser anzieht und mit dem Wassergehalt ihre Zusammensetzung sich ändert. Will und Fresenius haben daher eine andere, weit zweckmässigere Methode angegeben, von welcher es sehr wünschenswerth wäre, dass sie allgemein angenommen würde. Nach derselben bezieht sich die Angabe des Procentgehalts der Potasche immer auf den wasserfreien Zustand; dieser Procentgehalt wird durch den unveränderlichen Zähler eines Bruches ausgedrückt, während man den wechselnden Wassergehalt durch einen veränderlichen Nenner bezeichnet. Angenommen, man wolle bezeichnen, dass eine Potasche im wasserfreien Zustande 60 Proc. kohlensaures Kali enthielte, so würde man schreiben $^{60}/_{100}$; stellt man sich vor, dieselbe zöge nunmehr so viel Feuchtigkeit an, dass 100 Pfund derselben 105 oder 109 wögen, so hätte man in dem ersten Falle $^{60}/_{105}$, im zweiten $^{60}/_{109}$. Es wird also nach dieser Bezeichnungsweise von dem Fabrikanten der Preis der Potasche im wasserfreien Zustande festgesetzt und der Gehalt der Waare durch einen Bruch bezeichnet in der Art, dass der Zähler den Gehalt an kohlensaurem Kali angiebt, während der Nenner 100 die Abwesenheit von Wasser bezeichnet. Potasche von $^{60}/_{100}$ kostet z. B. 18 fl. Der mit der Aufnahme von Wasser sich vergrössernde Nenner giebt alsdann dem Käufer an, wie viel von der wasserhaltigen Waare ihm für gleichen Preis geliefert werden muss. Wird aus der Potasche von $^{60}/_{100}$ durch Wasseraufnahme solche zu $^{60}/_{105}$ oder $^{60}/_{109}$, so dürfen alsdann 105 oder 109 Pfund derselben gleichfalls nur 18 fl. kosten. Es ist einleuchtend, dass diese Bezeichnungsweise bei gleicher Einfachheit weit grössere Sicherheit als die frühere gewährt. Jeder Zweifel wird dadurch ausgeschlossen, jedem Missverständnisse vorgebeugt. Der Käufer braucht, falls er sich auf die Gewissenhaftigkeit des Fabrikanten verlassen kann, nur eine Wasserbestimmung zu machen, um den wirklichen Werth der zu kaufenden Waare zu beurtheilen. Er braucht, mit anderen Worten, nur den Nenner des Bruches zu prüfen, weil dieser dem Wechsel unterworfen ist, den unveränderlichen Zähler nimmt er als richtig an.

Den Gehalt der Soda giebt man bisweilen in Graden an. In Frankreich versteht man darunter Procente an kohlensaurem Natron, in England Procente an Aetznatron (NaO). Da nun reines kohlensaures Natron in 100 Theilen aus 58,6 Theilen Natron und 41,4 Theilen Kohlensäure besteht, so sind z. B.

80° französische Bezeichnung = 46,9° englische Bezeichnung
86° „ „ = 50,5° „ „
96° „ „ = 52,8° „ „

Fr. Stolba[1]) sucht eine Verbesserung der alkalimetrischen Kohlensäurebestimmung darin, dass er zum Austreiben der Kohlensäure Salzsäure verwendet und die Kohlensäure durch entwässerten Kupfervitriol streichen lässt, welcher nicht nur das Wasser, sondern auch die salzsauren Dämpfe unter Freiwerden von Schwefelsäure aufnimmt.

Die Werthbestimmung der Soda bietet nach dem Vorstehenden nicht die geringste Schwierigkeit; anders verhält es sich mit der Werthbestimmung der Potasche, bei welcher die beschriebenen Methoden nicht anwendbar sind, wenn die Potasche z. B. die aus Rübenmelasse erhaltene Soda, enthält. Es fehlt nicht an Vorschlägen, um den Natrongehalt in der Potasche zum Zwecke der Werthbestimmung der letzteren zu ermitteln. Mit wenigen Ausnahmen sind sie aber nicht so einfach, dass sie von dem technischen Chemiker mit Leichtigkeit und in kurzer Zeit ausgeführt werden könnten. Zu diesen wenigen Vorschlägen gehört der von Fr. Mohr[2]), dessen Methode der technischen Bestimmung von Kali neben Natron sich auf die Ausscheidung des Kalis als Weinstein und Messen desselben durch alkalische Flüssigkeiten gründet; die ganze Sorgfalt geht also auf die vollständige Ausscheidung des Weinsteins hin. Ist das Kali, wie in der Potasche, grösstentheils als kohlensaures vorhanden, so wird die abgewogene Probe in Lösung gebracht und aus einem tarirten Glase mit gepulverter Weinsäure gesättigt, wobei man Lakmus zu Hülfe nimmt. Darauf wägt man eben so viel Weinsäure ab, als man schon verbraucht hat, und setzt sie der Probe zu. Sie enthält nun ausser den Neutralsalzen doppelt-weinsaures Kali und Natron. Man dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab und löst die erkaltete Salzmasse in kalt gesättigter Weinsteinlösung, in welcher alle Salze, nur nicht Weinstein löslich sind und es werden daher auf einem Filter alle Salze ausser Weinstein weggewaschen. Eine andere, im Jahre 1861 von Anthon[3]) vorgeschlagene Methode der Prüfung der Potasche auf Soda sei nur kurz erwähnt. Sie gründet sich darauf, dass eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von reinem Natronbicarbonat durch eingeleitete Kohlensäure völlig klar bleibt; befindet sich aber in dieser Lösung neben dem Bicarbonate auch noch einfach-kohlensaures Natron, wenn auch in noch so geringer Menge, so geht auch dieses in Bicarbonat über und fällt als krystallinisches Pulver zu Boden, da die schon damit gesättigte Lösung natürlich kein Bicarbonat weiter aufzulösen vermag. Bei Vorhandensein von einfach-kohlensaurem Kali entspricht

1) Dingl. polyt. Journ. CLXVI p. 128; Jahresbericht 1862 p. 257.
2) Annal. der Chemie u. Pharm. CXIX p. 123; Dingl. polyt. Journ. CLXI p. 289; Jahresbericht 1861 p. 215.
3) Dingl. polyt. Journ. CLXI p. 218; Jahresbericht 1861 p. 212.

leider die sich ausscheidende Menge von Natronbicarbonat nicht mehr dem vorhandenen einfach-kohlensauren Natron, sondern sie ist eine zu grosse, weil die Löslichkeit des Natronbicarbonats bei Gegenwart von Kalibicarbonat eine geringere und zwar eine um so geringere ist, je grösser die Menge des vorhandenen oder sich bildenden Kalibicarbonates ist. Wenn nun gleich Anthon in seiner Arbeit die Bedingungen angiebt, unter welchen diese Methode dennoch technisch brauchbare Resultate liefert, so dürfte sie doch wol sich niemals Eingang in die Praxis verschaffen. Aeusserst werthvolle Beiträge zur Werthermittelung der Potasche hat dagegen H. Grüneberg[1]) geliefert. Er hebt zunächst hervor, dass der Werth der Potasche zwar grösstentheils auf der Menge des darin enthaltenen kohlensauren Kalis, aber nicht allein darauf beruht, da doch auch Chlorkalium und schwefelsaures Kali für gewisse Industriezweige Werth haben. Es bleibt somit nichts übrig, als bei einer genauen Werthbestimmung der Potasche eine Analyse derselben auszuführen, d. h. jedes der darin enthaltenen Salze zu bestimmen, für jedes der Salze einen Werth per Procent auszusetzen und diese Werthe sodann zu einer den Werth des Produktes ausdrückenden Gesammtsumme zu vereinigen. Durch Anwendung der Titriranalyse ist dies keine schwierige Aufgabe. Der Gang der Methode ist folgender: Es wird der alkalimetrische Gehalt der zu untersuchenden Potasche nach der Gay-Lussac'schen Methode als kohlensaures Kali gesucht, das Chlor nach der Mohr'schen Methode mit salpetersaurem Silberoxyd, die Schwefelsäure mit salpetersaurem Bleioxyd bestimmt. Das vorhandene Kali wird als Weinstein abgeschieden und hieraus berechnet. Sämmtliches gefundene Chlor wird auf Chlorkalium und sämmtliche Schwefelsäure auf schwefelsaures Kali berechnet — denn Chlor und Schwefelsäure sind in der Potasche immer an Kali gebunden — der an Chlor und Schwefelsäure nicht gebundene Rest des gefundenen Kalis, abgesehen von zu vernachlässigenden kleinen Quantitäten kieselsauren Kalis, welches als kohlensaures Kali gefunden wird, ist als kohlensaures Kali vorhanden und wird als solches berechnet. Das so ermittelte kohlensaure Kali wird von den alkalimetrisch gefundenen Potascheprocenten in Abrechnung gebracht und der verbleibende Rest auf Soda im Verhältniss von 69,1 : 53,0 calculirt. Bei einiger Uebung ist eine Potasche nach dieser Methode in ein paar Stunden zu analysiren. Folgendes Beispiel möge diese bekannte Berechnungsweise erläutern: Es sei gefunden in einer rheinischen Asche:

Alkalimetrischer Gehalt	51,1
Schwefelsaures Kali	31,4
Chlorkalium	14,5
Kali	52,87

1) Dingl. polyt. Journ. CLXXI p. 139; Jahresbericht 1863 p. 283.

Schwefelsaures Kali	31,4	= Kali 17,00
Chlorkalium	14,5	= Kali 9,18
		Summa Kali 26,18

52,87 im Ganzen gefundenes Kali — 26,18 = 26,60, welche 26,60 Kali auf kohlensaures Kali berechnet, ergeben: 47,1 : 69,1 = 26,6 : x = 38,9 KO, CO_2. Diese 38,9 Proc. von dem gefundenen alkalimetrischen Gehalt von 51,1 subtrahirt, ergeben einen Rest von 12,2, welcher im Verhältniss von 69,1 : 53,0 auf Soda berechnet einem Sodagehalt von 9,32 entspricht. Die untersuchte rheinische Asche enthielt mithin:

Kohlensaures Kali	38,9
Kohlensaures Natron	9,3
Schwefelsaures Kali	31,4
Chlorkalium	14,9
Neben Wasser und Unlöslichem	5,5
	100,0

Der Techniker hat nun ein Mittel an der Hand, nach einer von ihm zu entwerfenden Scala für den Werth jedes der Bestandtheile der Potasche, sich den Gesammtwerth derselben klar zu machen. Für den Salpeterfabrikanten würde bei leidlichen Salpeterpreisen jene Scala etwa folgende sein:

Kohlensaures Kali	Werth per Proc. 4 Sgr.
Kohlensaures Natron	„ „ „ 1¼ „
Schwefelsaures Kali	„ „ „ 1 „
Chlorkalium	„ „ „ 1½ „

Und der Werth einer russischen Asche von folgender Zusammensetzung würde sich nach obiger Scala etwa herausstellen, wie folgt:

	Proc.		Thlr.	Sgr.	Pf.
Kohlensaures Kali	68 à 4	Sgr. =	9	2	—
„ Natron	4 à 1¼	„ =	—	5	—
Schwefelsaures Kali	17 à 1	„ =	—	17	—
Chlorkalium	3,5 à 1½	„ =	—	5	3
Wasser und Unlösliches	7,5				
	100,0	=	9	29	3

Selbstredend ist, dass diese Scala eine andere sein muss je nach lokalen Verhältnissen und Conjunkturen, vor Allem aber je nach den Zwecken, zu welchen die fragliche Potasche verwendet werden soll. So darf z. B. der Seifenfabrikant Chlorkalium und schwefelsaures Kali nicht berechnen, weil diese Kalisalze für ihn fast werthlos sind, wogegen für den Alaunfabrikanten, welcher eine geringe Potasche anwendet, das schwefelsaure Kali einen höheren Werth hat, als für den Salpeterfabrikanten. Für Consumenten der Rübenasche ist bei der sehr schwankenden Zusammensetzung derselben, welche variirt je nach der Gegend und dem Boden, auf welchem die Rüben gezogen wurden, eine solche Werthbestimmung von so grosser Wichtigkeit, dass Zeitaufwand oder Kosten einer solchen speciellen Analyse nicht gescheut werden sollten. Bei reinen Potaschesorten lässt sich die Analyse derselben

wesentlich vereinfachen und eine Kalibestimmung umgehen, wenn man ein Verfahren einschlägt, welches wol schon angewendet wurde, um das reine Chlorkalium in Gemengen aus Chlorkalium und Kochsalz zu bestimmen nämlich das Verfahren der indirecten Analyse. Man bestimmt den alkalimetrischen Gehalt der hier zu untersuchenden Potasche

als kohlensaures Kali,
das Chlor als Chlorkalium,
die Schwefelsäure als schwefelsaures Kali.

Es wird ferner Feuchtigkeit und Unlösliches, falls solches vorhanden, festgestellt und sämmtliche gefundene Procente werden addirt. Hierdurch wird eine Summe erhalten, welche, wenn Natronsalz (Soda) vorhanden war, ein gewisses Plus über 100 ergeben wird. Bei exacter Operation wird jedes über 100 gefundene Procent einem Sodagehalt von 3,2927 entsprechen, so dass man, um den Sodagehalt einer Potasche zu berechnen, nur jenes gefundene Plus mit 3,2927 zu multipliciren hat. Der Multiplicator 3,2927 wurde folgender Weise gefunden: Von einer Probesäure, davon 100 Kubikcent. 100 Procente einer abgewogenen Menge kohlensauren Kalis sättigen, werden, wenn die gleiche Gewichtsmenge kohlensauren Natrons damit gesättigt werden soll, 130,37 Kubikcentimeter erforderlich sein, denn die zur Sättigung obiger Alkalien erforderliche Säuremenge verhält sich umgekehrt wie deren Aequivalente. Mithin 53,0 ($NaCl$) : 69,1 (KCl) = 100 : 130,37. Es erfordert also jene Quantität kohlensauren Natrons 30,37 Kubikcent. Probesäure mehr als ein gleiches Gewicht kohlensauren Kalis. Mit anderen Worten: Jene Quantität Alkali, falls dessen Qualität zweifelhaft sein sollte, wird, wenn zu deren Sättigung 30,37 Kubikcent. Probesäure mehr als 100 verbraucht werden, 100 Proc. kohlensauren Natrons enthalten, reines kohlensaures Natron sein. Da nun 30,37 Mehrbefund = 100 Proc. kohlensaures Natron sind, so wird 1 Proc. Mehrbefund $= \frac{100}{30,37} =$ 3,2927 kohlensauren Natrons sein, oder man hat jedes über 100 gefundene Procent mit 3,2927 zu multipliciren und den Sodagehalt einer fraglichen Potasche festzustellen. Um nun zu ermitteln, wie viel Potasche neben der Soda vorhanden ist, hat man nur den durch jenen Multiplicator berechneten Sodagehalt nebst dem gefundenen Plus (welches, da der vorhandene Sodagehalt bei der alkalimetrischen Operation als kohlensaures Kali berechnet, entsprechend dem Unterschied der Aequivalente KCl und $NaCl$ zu hoch berechnet war) von dem gefundenen alkalimetrischen Gehalt (Alkaliprocente) zu subtrahiren. Ein Beispiel wird dies anschaulicher machen: Es sei gefunden in einer Potasche

Alkalimetrischer Gehalt	51,1 Proc.
Schwefelsaures Kali	31,4 „
Chlorkalium	14,5 „
Wasser und Unlösliches	6,0 „
	103,0 Proc.

Gefunden mithin 3 über 100.

$3 \times 3{,}29 = 9{,}87$ Soda,

$51{,}1 - (9{,}87 + 3) = 38{,}23$ kohlensaures Kali.

Die untersuchte Potasche hatte folglich folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Kali	38,23
Kohlensaures Natron	9,87
Schwefelsaures Kali	31,40
Chlorkalium	14,50
Wasser und Unlösliches	6,00
	100,00

Enthält eine Potasche Aetzkali, so müssen 100 Theile der zuvor durch Glühen von Feuchtigkeit befreiten Potasche mit kohlensaurem Ammoniak geglüht werden. Man analysirt 100 Theile des erhaltenen kohlensauren Alkali, bestimmt darin den Sodagehalt nach obiger Methode und addirt hierzu das kohlensaure Natron, welches der Rechnung nach in dem durch Glühen mit kohlensaurem Alkali erhaltenen Mehrgewicht noch enthalten ist.

Die Salpetergewinnung nebst der Schiesspulverfabrikation und der Darstellung der übrigen explosiven Stoffe.

Gewinnung des Salpeters.

§. 22.

Der Natron- oder Chilisalpeter[1]).

Der Natronsalpeter (Chilisalpeter, azotate de soude, *nitrate of soda*), NaO, NO_5 besteht in 100 Theilen aus

Natron	36,47 Th.
Salpetersäure	63,53 „

und findet sich im District Atacama und Tarapaca, nicht weit vom Hafen Yquique in Peru (drei Tagereisen von Conception) in Lagern von wechselnder Dicke in einer Erstreckung von mehr als dreissig Meilen. In einer Entfernung von 6—14 Meilen von der Meeresküste und einer Höhe von 1100 Meter findet sich die Ebene oder Pampa von Taramugal, in welcher die Lager der salpeterführenden Salzmasse, *Caleche* oder *Terra salitrosa* genannt, vorkommen. Die Caleche bildet in der Regel isolirte Massen von sehr verschiedener Form und Dicke; zuweilen ist sie mit einer Sandschicht von einigen Centimetern Stärke bedeckt, häufiger aber findet sie sich unter einer steinharten Masse aus Sand und erhärtetem Salze bestehend, die man Costra nennt. Die Dicke dieser Massenschicht beträgt im Durchschnitte 1 Meter, die Mächtigkeit der *Caleche* von 30 Centim. bis 3 Meter; unter ihr findet sich ein weicher Sand, welcher reichlich Glaubersalzkrystalle und kleine Mengen von Tiza oder Boronatrocalcit enthält. Die Schichten der Pampa sind folgende:

1) Literatur über das Vorkommen, die Gewinnung und die Bildung des Natronsalpeters in Südamerika: Chemical News 1862 January p. 31; Répertoire de chim. appl. 1862 p. 91; H. Reck, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 188, 207, 225 u. 229; C. Nöllner, Journ. f. pract. Chemie CII p. 459.

1) Flugsand, eine Schicht von einigen Centimetern Stärke,
2) die Costraschicht von 0,80—3,3 Meter Stärke,
3) die Caleche von 0,3—3,0 Meter Stärke,
4) der tizaführende Sand oder Cora.

Die Qualität der Caleche ist eine höchst verschiedene, oft ist sie reines salpetersaures Natron, häufiger aber ein Gemenge von 50—60 Proc. Natronsalpeter mit Erde, Kochsalz, Glaubersalz, Gyps und kleinen Mengen von Kalisalzen, Chlormagnesium, Jodüren und Bromüren.

Was die Bildung dieser unermesslichen Salpetervorräthe in Peru betrifft, so haben sich drei Ansichten geltend gemacht. Nach der einen Ansicht verdanken die Salpeterlager grossen Ablagerungen von Guano ihren Ursprung, die zur Zeit des Antediluviums die Ufer eines grossen Natronsees bedeckt hatten; der Guano wurde später überschwemmt, wobei dessen Stickstoff das Material zur Salpetersäure abgab, die mit dem Natron zu Salpeter sich verband. Nach der zweiten Anschauungsweise, die in jüngster Zeit von Schönbein, Froehde[1]) u. A. vertreten wird, wird das salpetrigsaure Ammoniak als Hauptquelle der südamerikanischen Salpeterlager hingestellt, indem ozonisirter Sauerstoff der Luft die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure bedinge. Nach der dritten Ansicht, die in genialster Weise von Nöllner[2]) ausgesprochen wurde, verdanken die peruanischen Salpeterlager den stickstoffhaltigen Jodsammlern, den Seetangen, ihren Ursprung, die durch die Meeresströmung nach der peruanischen Bucht getrieben und eine Zone von angeschwemmten Seetangen bildeten, wie sie (nach der Karte von H. Reck) die Salpeterlager in Peru heute darstellen. In der Salpetererde finden sich in der That alle Salze des Meerwassers und alle unorganischen Bestandtheile der Seealgen.

Die Ausbeutung der Caleche geschieht in folgender Weise: Der Barretero oder Mineur durchsinkt die Erde mit Bohrlöchern, die nach unten hin trichterförmig sich erweitern und in dem Liegenden des Salpeterlagers Kammern bilden, die man mit grobem Sprengpulver (1—8 Centner, ja selbst zuweilen 14 Centner) besetzt. Durch die Explosion wird ein Trichter von 15—30 Meter Weite Erdschutt ausgeworfen, aus welchem durch Handscheidung die Caleche von der tauben Erde getrennt und in die Siedeanstalt (*Officina*) transportirt wird, die sich in der Mitte des Grubenfeldes befindet. Hier wird die Caleche ausgelaugt, indem man dieselbe in siebähnlich durchlöcherten eisernen Kästen in Kessel mit siedendem Wasser eintaucht, bis die Caleche erschöpft und die Lauge gesättigt ist. Die Lauge kommt zunächst in Sedimentirkästen, in denen sich die darin suspendirten Unreinigkeiten absetzen, und dann in die Krystallisirbottiche, in denen sich der Roh-

1) Journ. f. prakt. Chemie CII p. 48.
2) Journ. f. prakt. Chemie CII p. 461.

salpeter ausscheidet. 500—600 Ctr. Caleche geben 120—150 Ctr. Krystalle, die in Säcke verpackt durch Maulesel nach Yquique transportirt werden. In Europa wird der Natronsalpeter raffinirt. Bei dem Raffiniren und Aufarbeiten der letzten Lauge krystallisirt Kalisalpeter in reichlicher Menge heraus, welcher nach der Ansicht von Nöllner[1]) erst aus Kaliverbindungen in dem noch vorhandenen Natronsalpeter bei erhöhtem Siedepunkte der Lauge gebildet wird.

Eine aus Lima stammende Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Chilisalpeters enthielt nach einer Analyse von E. Reichardt[2]) in 100 Theilen:

Natron	13,174
Magnesia	1,257
Jod	0,282
Chlor	6,312
Schwefelsäure	1,468
Wasser etc.	79,497
	100,000

Seit einiger Zeit kommt chilenisches Jod (aus Chilisalpeter) im europäischen Handel vor. Der ungereinigte Chilisalpeter stellt eine aus krystallinischen Bruchstücken bestehende, meist bräunlich oder gelblich gefärbte, etwas feuchte Masse dar, indessen kommt dieses Salz auch durch Auflösen in Wasser und Eindampfen der Lösung bis zur Trockne ganz oder halb gereinigt in den Handel.

Bei der Analyse von Chilisalpeter (die indessen einer Rectification bedarf, indem auf die Kalisalze, die in grösserer Menge in jedem Chilisalpeter sich finden, auf die salpetrigsauren Verbindungen und auf die Borate keine Rücksicht genommen ist) fanden:

	Lecanu (aus der Wüste Atacama)	Hayes (von Tarapaca in Peru)	Hofstetter (von Tarapaca in Peru)
Salpetersaures Natron	96,698	64,98	94,291
Chlornatrium	1,302	28,69	1,990
Jodnatrium	—	0,63	—
Schwefelsaures Natron	—	3,00	0,426
Salpetersaure Magnesia	—	—	0,858
Wasser	2,00	—	1,993
Rückstand	—	2,60	0,203

	Anderson.				Völcker.
	1.	2.	3.	4.	5.
Salpetersaures Natron	90,34	91,14	94,77	95,68	98,41
Chlornatrium	4,79	4,84	1,48	1,43	0,63
Schwefelsaures Natron	1,59	1,44	0,75	0,39	Spuren
Sand	1,36	0,98	0,66	0,24	0,28
Wasser	1,94	1,60	2,34	2,36	0,68
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1) Polyt. Notizbl. 1867 p. 370.
2) Jahresbericht 1858 p. 126.

Der Chilisalpeter findet sich zuweilen mit Kochsalz und Glaubersalz verfälscht, so fand Stöckardt in Tharandt in einer aus Berlin bezogenen Probe 40,4 Th. Kochsalz, 10,8 Th. Glaubersalz und nur 37,7 Th. salpetersaures Natron. Er lässt sich nicht zur Fabrikation des Schiesspulvers benützen, da er Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dagegen verwendet man ihn zur Darstellung von Sprengpulver, zur Fabrikation der Salpetersäure und seit etwa 15 Jahren in enormen Mengen zu der des Kalisalpeters, welcher in diesem Falle den Namen Conversionssalpeter führt; fernere Anwendungen desselben sind bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure, zum Reinigen des Aetznatrons, zur Darstellung des Chlors, des arsensauren Natrons, zum Einpökeln von Fleisch, zur Glasbereitung, zur Bereitung von Bleioxychlorür (als Bleiweisssurrogat), von Mennige, zur Regeneration des Braunsteins u. s. w. Seit etwa 25 Jahren hat er in Folge seiner günstigen Wirkung auf das Wachsthum der Halmfrüchte eine wichtige Anwendung in der Agricultur als Düngemittel erhalten.

In dem Chilisalpeter befindet sich stets etwas salpetrigsaures Natron, ausserdem sind darin kleine Mengen von Jod in Gestalt von Jodnatrium und jodsaurem Natron enthalten, welches sich in den Mutterlaugen, die man beim Reinigen des Chilisalpeters durch Umkrystallisiren erhält, ansammelt. In neuerer Zeit hat man daraus das Jod zu gewinnen gesucht. Grüneberg erhielt (1853) aus der Mutterlauge von 1000 Ctr. 576 Grm. Jod [1]). Da der krystallisirte Chilisalpeter nur Spuren von Jod enthält, während die Mutterlauge sehr reich daran ist, so hat Jacquelain (1856) [2]) vorgeschlagen, den Chilisalpeter im rohen Zustande, so wie er in Südamerika als Gestein sich findet, nach Europa zu transportiren und hier die Reinigung vorzunehmen. Bei der Analyse eines kleinen Blockes von rohem Chilisalpeter fanden sich in 100 Theilen desselben ungefähr 1,75 Theile Jod (?). E. Reichardt [3]) fand in 100 Th. Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Chilisalpeters 0,282 Th. Jod. Nach L. Krafft [4]) soll 1 Kilogr. Rohsalpeter 0,59 Grm. Jod enthalten. Wie oben bemerkt, stammt nach Nöllner der Jodgehalt des Chilisalpeters aus den jodhaltigen Seetangen, die bei der Bildung des Natronsalpeters in Südamerika eine grosse Rolle spielten.

Folgende Tabelle giebt die Grösse der Ausfuhr an Chilisalpeter aus Südamerika an:

1830	18,700 Ctr.
1840	227,362 „
1850	511,845 „
1860	1,732,160 „

1) Vergl. die Arbeiten von Faure und Grüneberg, Jahresbericht 1855 p. 64.

2) Jahresbericht 1856 p. 73.

3) Jahresbericht 1858 p. 126.

4) Jahresbericht 1860 p. 194.

1865	2,992,000 Ctr.
1867	3,502,000 „
1868	3,845,000 „

§. 23.

Der Kalisalpeter.

Der Kalisalpeter (salpetersaures Kali, prismatischer Salpeter, nitre, salpêtre, azotate de potasse, *salpetre*) $KO.NO_5$ besteht in reinem Zustande in 100 Th. aus

Kali	46,5
Salpetersäure	53,5

Ob der Kalisalpeter den alten Römern und Griechen bekannt gewesen sei, ist nicht mit Sicherheit zu ermitteln. Was die Griechen Nitron nannten, war vielleicht blos Natron, wie man es jetzt noch an alten Mauern ausgewittert findet. Vermuthlich nahm man es mit jener Benennung eben so wenig genau, als heutzutage mit den Ausdrücken Mauersalpeter und Mauersalz, welches gewiss in den meisten Fällen Kalk- oder Natronsalpeter, zuweilen aber auch Soda oder Bittersalz ist. Die ältesten unbezweifelten Nachrichten vom Kalisalpeter fallen mit denen von der Erfindung des Schiesspulvers zusammen, welche Beckmann[1]) in das dreizehnte Jahrhundert setzt. Die ersten Nachrichten davon kommen bei Albertus Magnus (der 1280 starb) und bei Roger Baco (1278) vor.

Der Salpeter bildet sechsseitige, bisweilen mit sechs Flächen zugespitzte säulenförmige Krystalle, welche häufig hohl sind und einen stechenden, bitterlich salzigen und kühlenden Geschmack besitzen. Sie haben ein specifisches Gewicht von 1,8—2,0, lösen sich in $7\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 0°, in fast $3\frac{1}{2}$ Th. von 18°, in $1\frac{1}{2}$ Th. von 45°, in weniger als $\frac{1}{2}$ Th. von 90° und in $\frac{2}{5}$ Th. von 100°. Die specifischen Gewichte von Lösungen von Salpeter (bei 15° C.) sind nach Gerlach:

Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.
1	1,00641	12	1,07905
2	1,01283	13	1,08596
3	1,01924	14	1,09286
4	1,02566	15	1,09977
5	1,03207	16	1,10701
6	1,03870	17	1,11426
7	1,04534	18	1,12150
8	1,05197	19	1,12875
9	1,05861	20	1,13599
10	1,06524	21	1,14361
11	1,07215		

21,074 Proc. = 1,14417.

1) J. Beckmann, Beiträge zur Geschichte d. Erfindungen, 1805 Bd. V p. 512.

Die Krystalle bleiben an der Luft unverändert; bei etwa 350° schmelzen sie zu einer ölartigen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen und Abgabe von Sauerstoff und salpetriger Säure vollständig zersetzt, so dass nur reines Kali zurückbleibt.

§. 24.

Vorkommen des Salpeters in Ostindien und andern Orten.

Man findet den Salpeter ziemlich häufig fertig gebildet in der Natur; abgesehen von dem Vorkommen desselben im Safte der Zuckerrübe [1]), des Borretsch (Borrago officinalis), der Sonnenblume (Helianthus annuus), des Schöllkrautes (Chelidonium majus), des Tabaks, in der Ackererde, in den meisten Brunnenwässern, findet sich der Salpeter in grösserer Menge in mehreren Gegenden Ostindiens, namentlich am Ganges und auf Ceylon, ausserdem auch in mehreren Theilen Südamerikas (so namentlich zu Tarunga im Staate Ecuador und in Peru und Chile). Hier findet ununterbrochen auf der Erdoberfläche, welche aus einer kalkhaltigen, meist braunrothen Erde besteht, Salpeterbildung und Auswitterung statt. Nach Beendigung der Regenzeit, etwa zu Ende des Monats November, wittert er ungefähr 1 Centim. hoch auf der Erdoberfläche aus. Er wird sodann, und zwar meist im Februar, gesammelt, indem man die Oberfläche der Erde 6 bis 9 Centim. tief abschürft und die mit Salpeter reichlich vermengte Erdmasse auf Haufen zusammenkehrt, um ihn später aus der Erdmasse durch Auflösen und Seihen auszuscheiden und in Krystallen darzustellen. In den Gebieten von Siam und Pegu soll sich gar kein Salpeter auf der Oberfläche der Erde, sondern nur unter derselben in Erdschichten von 4—5 Meter Tiefe vorfinden. Am reichsten sollen die Salpetergruben in Kaschmir sein; hier wird jährlich eine grosse Menge Salpeter gesammelt und nach Patna, einem Haupthandelsplatz von Bengalen, gebracht. Der ostindische Salpeter braucht nicht erst durch Zusatz von Potasche in Kalisalpeter übergeführt zu werden, er ist schon als solcher in der Erde vorhanden.

Bei der Untersuchung der Salpetererde, woraus in Bengalen, im Districte Tirhoot, der Salpeter gewonnen wird, ergaben sich in 100 Theilen:

1) Evrard (Jahresbericht 1863 p. 304) giebt an, man könne Kalisalpeter aus der eingedampften Schlempe der Rübenmelasse durch Krystallisation erhalten. Nach Cordel (Die Stassfurter Kalisalze in der Landwirthschaft 1868 p. 46) enthielt der Zucker einer ungarischen Rübenzuckerfabrik 23,5 Proc. Kalisalpeter. Mit einem glimmenden Span berührt, verzischte dieser Zucker wie Schiesspulver.

Salpetersaures Kali	8,3
Salpetersaurer Kalk	3,7
Wasser	12,0
Kohlensaurer Kalk	35,0
Schwefelsaurer Kalk	0,8
Kochsalz	0,2
Unlösliches	40,0

Die Salpetererde, von den Eingebornen Neong-Mattre (salzige Erde) genannt, laugt man aus, bringt die Lauge in andere Töpfe zur Verdunstung und gewinnt daraus Salpeter in kleinen Krystallen, welcher Ubber genannt wird. Der durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigte Salpeter heisst Calmac.

Das specielle Verfahren bei der Gewinnung des ostindischen Salpeters in Calcutta ist nach H. Grüneberg's[1]) Mittheilungen folgendes: Die zu dieser Fabrikation bestimmte Salpetererde wird in Calcutta am Rande der Wege, an Plätzen, wo sich Ochsen aufhalten, bei älteren Gemäuern etc. ausgegraben und nach den Läuterungsanstalten zusammengefahren. Hier wird dieselbe in Filtern, welche aus Lette gestampft sind und 1,3 Meter Durchmesser bei 1 Meter Höhe haben, ausgelaugt. Die Salpetererde wird zu diesem Behufe in jenen Filtern fest eingetreten, dann mit Wasser eingeweicht und nach Maceration einiger Stunden mit frischem Wasser abgesüsst. Die erhaltene Lauge fliesst in unter den Auslaugegefässen befindliche Bassins, ebenfalls aus Lette gestampft, und wird aus diesen in den Siedekessel übergeführt, um hier bis zur Krystallhaut eingedampft zu werden. Die Krystallisation geht in flachen Gefässen vor sich; die erhaltene, sehr unreine Salzmasse wird den Läuterern (*Refiners*) verkauft. Die Producenten, welche den ersten rohen Salpeter erzeugen, sind sämmtlich Eingeborene und gehören der Volksklasse der Novuahs an; die Refiners sind zum Theil intelligentere Eingeborene, zum Theil Europäer. Einige derselben stellen sich ihren Rohstoff auch selbst dar, und zwar in erheblich grösseren Quantitäten, als die oben genannten kleineren Producenten.

Die Ausbeutung der Salpetererde durch diese Refiners, von denen in Tirhoot die bedeutendsten sind, ist auch eine vollkommenere als diejenige der kleineren Producenten. Tirhoot kauft die Salpetererde in ungeheuren Massen an und lässt dieselbe während der Regenzeit unter Schuppen bringen. Während der heissen Jahreszeit dagegen wird die Masse im Freien aufgekarrt und oft umgesetzt, um der Luft, Wärme und Feuchtigkeit eine möglichst energische Einwirkung zu gestatten. Der Zweck dabei wird der sein, die Kalisilicate zu zerlegen und die an Kalk gebundene Salpetersäure an Kali zu übertragen; man nennt diese Operation die Fermentation. Die Raffinirung des unreinen, sehr rohen Salpeters wird nach bekannten Principien vollführt.

1) Polytechn. Centralblatt 1868 p. 971.

Die Organisation der Salpeterausbeutung ist folgende: Jedes Dorf in dem District Tirhoot hat seine Salpeter erzeugende Stellen, für welche die Eigenthümer der Regierung einen bestimmten jährlichen Betrag zahlen. Die Eigenthümer verpachten diese Stellen an die Novuahs, ebenfalls gegen jährlichen Miethzins, welcher im Verhältniss zur Grösse des Dorfes steht, aber etwa um $^1/_3$ die Summe übersteigt, welche die Eigenthümer der Regierung zahlen. Die Novuahs sind eine sehr arbeitsame Volksklasse. Ihre Hauptbeschäftigung während der sieben heissen Monate ist die Produktion des rohen Salpeters; sie waren und sind noch sehr gedrückt von den Eigenthümern. Als im Jahre 1851 die Nachfrage nach Salpeter sehr gross war, erhöhten jene Eigenthümer den Pachtzins um 100 Proc. und haben seit jener Zeit sich noch nicht entschliessen können, selbst nach Creirung eines Ausfuhrzolles von 2 Rupien per Maund, und nachdem die Nachfrage bedeutend nachgelassen hat, diesen Pachtzins zu ermässigen. Viele der Novuahs gaben darauf die Produktion von Rohsalpeter auf, und diejenigen, welche fortfuhren, fingen an, den Rohsalpeter mit fremden Stoffen zu verfälschen, weil andernfalls der Preis, welchen ihnen die Refiners zahlten (und dieser Preis ist durch den Preis des Calcuttamarktes bestimmt) nicht ausgereicht haben würde, die Kosten der Produktion zu decken. So sind die Refiners wieder abhängig von den ersten Producenten. An eine Erschöpfung des Salpeters ist vorläufig nicht zu denken, da derselbe sich jedes Jahr in der trocknen Jahreszeit von Neuem erzeugt. Die Salpeterbildung wird so lange andauern, als der Kaligehalt der Erde es zulässt. Nach den neuerdings von Palmer[1]) gegebenen Aufklärungen geht die Salpeterbildung in Ostindien nur in der Nähe von Dörfern vor sich.

Im Jahre 1855 wurden aus Ostindien an Salpeter ausgeführt 220,000 Centner, 1860 schon 329,200 Ctr. und 1865 sogar fast 550,000 Ctr.

§. 25.

Von grossem Interesse sind die Salpetergruben auf der Insel Ceylon, welche John Davy[2]) untersucht hat. Es sind natürliche Höhlen, welche nach und nach durch die Salpetergewinnung bedeutend vergrössert wurden. Die Wände bestehen aus Dolomitfelsen, der zugleich Talk und Feldspath enthält. Letzterer liefert das Kali. Die Höhle von Memoora, auf dem nordwestlichen Ufer des grossen Flusses bei Bintenne, nördlich von Hanvelle, von kreisrunder Form, hat 30—35 Meter Breite, 28 Meter Höhe und 60—70 Meter Tiefe. Sie befindet sich in einem mit Wald bewachsenen, etwa 300 Fuss hohen Berge.

1) Monit. scientif. 1868 p. 804.

2) John Davy, Account of the Interior of Ceylon and of the Inhabitants with Travels in that Island. London 1821.

Seit länger als fünfzig Jahren arbeitet man ununterbrochen sechs Monate lang bei trockner Jahreszeit darin fort. Davy schätzt die Ausbeute an Salpeter in dieser Höhle auf ungefähr 120 bis 160 Centner per Jahr. Obgleich sich keine animalischen Ueberreste auf dem Boden der Höhle vorfanden, so lässt sich doch annehmen, dass thierische oder stickstoffhaltige Materie durch Einsickerung des Wassers von oben eingedrungen sein könne. Aus der Analyse der salpeterhaltigen Felsmasse dieser Höhle ergab sich folgender Gehalt:

Salpetersaures Kali	2,4
Salpetersaure Magnesia	0,7
Schwefelsaure Magnesia	0,2
Wasser	9,4
Kohlensaurer Kalk	26,5
Unlösliches	60,8
	100,0

Das Unlösliche bestand aus Feldspath, Quarz, Glimmer und Talk. Die Ausbeutung des salpetersauren Gesteins ist höchst einfach. Man bricht Stücke von der Oberfläche los, zerschlägt dieselben zu einem gröblichen Pulver, mengt es mit einer gleichen Menge Holzasche und laugt das Gemisch mit kaltem Wasser aus. Man dampft die erhaltene Lauge in irdenen Gefässen ab, lässt erkalten und krystallisiren. Die erhaltenen Salpeterkrystalle werden von der Mutterlauge gesondert und in den Handel geliefert.

In der Höhle von Boulatwellegode, eine der bedeutendsten auf Ceylon, fand J. Davy unzählige Fledermäuse, deren Excremente sich darin ansammeln.

Interessante Salpeterhöhlen finden sich ferner in Nordamerika im Kalkstein von Kentucky — in einem Sandstein in Bradford-County in Pennsylvanien hat Ellet (1854) wahre Gänge von Kalisalpeter entdeckt —, bei Molfetta in Apulien [1]), im Berge Alcantara unweit Lissabon. In Frankreich findet sich der Salpeter in der Kreide von Roche-Guyon, Angouleme, Rouen, Evrieux und in den Tuffen von Touraine, Anjou, Poitou. Auch in mehreren Gegenden Russlands soll sehr reich-

1) Diese Höhle, Pulo genannt, in Apulien (Neapel) wurde im Jahre 1783 durch den Abt Fortis entdeckt. Ihre Wände bestehen aus Schichten eines dichten Kalksteins und kalksteinähnlichen Tuffsteins. Hier findet man Salpeter theils als schwachen Ueberzug oder Beschlag, theils flockig auf dem blassgelblichgrauen Kalksteine, theils als dünne erdige Rinde. Klaproth fand in 100 Theilen dieser salpeterhaltigen Erde:

Kalisalpeter	43 Th.
Kalksalpeter	25 ,,
Kohlensauren Kalk	30 ,,
Chlorcalcium	2 ,,

Die Pulohöhle ist nicht die einzige in Apulien, man findet eine dieser ganz ähnliche bei Altamatura und bei Gravina.

haltige Salpetererde gefunden werden, insbesondere soll in der Ukraine die Erde auf der Oberfläche ausserordentlich salpeterreich sein.

In Deutschland trifft man den Salpeter in nicht bedeutender Quantität an. Bemerkenswerth ist sein Vorkommen an dem mit Mergellagern wechselnden bunten Sandstein der Gegend von Göttingen, ferner in den Tuffkalkhöhlen des Homberges am Main in der Umgegend von Würzburg. In der Ackerkrume, besonders in der stark gedüngten, nimmt man wol immer den Salpeter wahr, zumal wo sie auf und in der Nähe von Kalkstein liegt.

§. 26.

Vorkommen des Salpeters in Ungarn.

In Ungarn um den Neusiedler See, um Stuhlweissenburg, im Szaboltschen Comitate, um Debreczin, Alibunan u. s. w. findet sich der Salpeter als Auswitterung aus der Erde; es wird die mit Salpeter reichlich gemengte Erde auf Haufen zusammengekehrt, woher der Name Kehrsalpeter gekommen sein mag, oder mittelst eigens hierzu verfertigter Pflüge, an welchen an der Stelle der Pflugschar hinter dem Pflughaupt ein 0,6 Meter langes Messer nach der Quere angebracht ist, 1,5 Centim. tief abgekratzt, diese abgekratzte Erde mittelst eines kleinen Kastens, welcher durch Pferde dem Pfluge nachgezogen wird, auf Haufen gesammelt und, wenn sie vollkommen trocken ist, in die Salpetersiederei gebracht, wo sie ausgelaugt und die Lauge eingesotten wird. Die grössten Salpetersiedereien Ungarns sind zu Nagy-Kallo, Nyiregyháza und bei Debreczin. Ragsky[1]) untersuchte 1852 verschiedene Sorten von ungarischem Salpeterkehrstaub und fand in dem

von Percs	1,07	Proc.	Salpeter.
„ Orzso	2,33	„	„
„ Keresztur	1,13	„	„
„ Patroha	0,56	„	„
„ Ibronyi	1,69	„	„
„ Temesvár	0,51	„	„
„ Monostor Palyi	0,50	„	„
„ Nyiregyháza	0,59	„	„

Der durchschnittliche Wassergehalt betrug 4 Proc. Da eine Erde von 0,26 Proc. Salpeter als reich gilt, so sind die untersuchten Sorten sämmtlich vorzügliche. Nach Rückert enthalten in Ungarn viele Quellen nicht unbedeutende Mengen gewöhnlichen Salpeters aufgelöst.

1) Ragsky, Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, Jahrg. III Nr. 1 p. 164. Ueber das Vorkommen und die Gewinnung des Salpeters in Ungarn haben neuerdings Szabo und J. Moser (Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt 1850 p. 324 u. 453) Mittheilungen gemacht. Vergl. ferner Compendium der chem. Technologie. Ungarisch-Altenburg 1860 p. 385 und Jahresbericht 1862 p. 267.

Nicht zu verwechseln mit dem Kehrsalpeter ist der Gaysalpeter[1]), der in den Gaysiedereien Ungarns und anderer Kronländer Oesterreichs durch Auslaugen des Salpeters aus der Erde der bewohnten Räume und Stallungen gewonnen wird.

§. 27.

Theorie der Salpeterbildung.

Was die Theorie der Bildung des natürlichen Salpeters betrifft, mit deren Erforschung sich in neuerer Zeit Goppelsröder, Froehde, Zabelin, Meissner, Schönbein, C. Nöllner und Böttger eingehend beschäftigt haben, so kann man annehmen, dass dieselbe unter der Mitwirkung stickstoffhaltiger organischer Substanzen oder durch directes Zusammentreten der Elemente der atmosphärischen Luft mit gewissen Bodenbestandtheilen vor sich gehe. In den meisten Fällen ist es erwiesen, dass die Salpeterbildung auf die erstere Weise eingeleitet wird. Wenn eine thierische Substanz bei Vorhandensein von Feuchtigkeit und gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt, so tritt Fäulniss ein und der organische Theil der Substanz zerfällt nach und nach in die Endprodukte der Fäulniss, in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser. Geht die Zersetzung jedoch bei Gegenwart starker Basen wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia vor sich, so bildet sich zwar auch Ammoniak, der Sauerstoff der Atmosphäre wirkt aber, durch das Vorhandensein des Alkalis veranlasst, oxydirend auf das Ammoniak ein und verwandelt dasselbe in Salpetersäure und Wasser, welche erstere sich mit dem anwesenden Alkali sofort zu salpetersaurem Salze verbindet. Auf die angegebene Weise entsteht salpetersaures Salz in den kalkhaltigen Mauern der Ställe und Latrinen durch das Ammoniak, das sich bei der Fäulniss der Excremente entwickelt; auf gleiche Weise bildet es sich in der mit Stalldünger gedüngten Ackererde, gelangt es in die Brunnen (Sickerbrunnen) grösserer Städte, indem dieselben durch Wasser gespeist werden, welches durch Erdreich sickert, das in der Nähe der Kloaken stets salpeterhaltig ist. Eine fernere Bildung der Salpetersäure durch directes Zusammentreten ihrer Elemente unter Mitwirkung der Elektricität und poröser alkalihaltiger Körper ist beobachtet worden. Poröse Körper haben die Eigenschaft, Gase in grosser Menge in ihren Poren zu condensiren; sind in den porösen Körpern Basen enthalten, so prädisponiren dieselben häufig die Gasarten, sich mit einander zu verbinden. Dies scheint auch in wärmeren Klimaten bei gewissen porösen und alkalihaltigen Thonschichten mit der atmosphärischen Luft der Fall zu sein; die Elemente derselben treten zu Salpeter-

1) Industrie-Statistik der österreich. Monarchie, Wien 1861 p. 78.

säure zusammen, welche mit der Base verbunden als salpetersaures Salz in der heissen Jahreszeit durch Capillarattraction an die Oberfläche kommt und auswittert. Der Ansicht, dass der Sauerstoff und Stickstoff der Luft sich unter Mitwirkung poröser Körper, bei Gegenwart von Wasser und einer starken Base zu Salpetersäure verbinden, und dass thierische und pflanzliche Stoffe zur Bildung der Salpetersäure in der Natur nichts beitragen, huldigten besonders Proust und Longchamp; andere Chemiker wie Regnault, Pelouze und Kuhlmann halten die Mitwirkung thierischer Substanzen zur Bildung der Salpetersäure für nothwendig und schreiben die Entstehung dieser Säure einer Oxydation des Ammoniaks durch den atmosphärischen Stickstoff ($NH_3 + 8\,O = NO_5 + 3\,HO$) zu. Von Wichtigkeit ist das Factum, dass das unter Mitwirkung einer verwesenden thierischen Substanz erzeugte salpetersaure Salz einen grössern Stickstoffgehalt besitzt, als die zur Erzeugung dienenden organischen Substanzen enthalten haben konnten; wahrscheinlich also wird die Salpeterbildung durch Verwesung eingeleitet und mit Hülfe des Stickstoffs oder richtiger des nie fehlenden Ammoniaks der atmosphärischen Luft fortgesetzt. Goppelsröder's ausgezeichnete Untersuchungen[1]) haben gezeigt, dass auch die salpetrige Säure, die in der Luft allenthalben sich findet, mit zu den hauptsächlichsten Quellen der Salpeterbildung zu rechnen ist.

Mag man nun der einen oder der anderen Ansicht sich zuwenden, so ist man doch allgemein über folgende Bedingungen der Salpeterbildung einverstanden:

1) Vorhandensein starker Basen wie Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Natron oder Kali; diese Basen müssen fein zertheilt, der Kalk als Kreide oder als poröser Kalkstein anwesend sein. Auch die Mergelarten, der Bauschutt, die Holzasche etc. enthalten den Kalk in der erforderlichen Form; dagegen sind Marmor, Dolomit, Feldspath etc. der Salpeterbildung ungünstig; 2) Gegenwart von Feuchtigkeit in derselben Menge etwa wie in der Ackererde; 3) eine Temperatur von 15 bis 20°; bei 0° findet die Salpeterbildung gar nicht statt; 4) Zutritt der atmosphärischen Luft. Das Licht soll auf die Salpeterbildung günstig einwirken, indessen fehlt es in dieser Hinsicht an zuverlässigen Beobachtungen. Für die gemässigten Klimate scheint

5) auch die Gegenwart von verwesenden thierischen und pflanzlichen Körpern zur Salpeterbildung oder mindestens zur Einleitung derselben erforderlich zu sein.

Wenn die Parteigänger für die Theorie der Nichtmitwirkung thierischer Stoffe bei der Salpeterbildung zu Gunsten ihrer Meinung anführen, dass salpetersaure Salze sich an Orten vorfinden, an denen weder vegetabilische, noch animalische Substanzen vorhanden und die nie dem

1) Jahresbericht 1862 p. 266.

Einflusse thierischer Ausdünstungen ausgesetzt sind, so darf man hierbei nicht übersehen, dass das Vorkommen des Salpeters an einem bestimmten Orte — wie es in Ostindien häufig der Fall ist [1]) — die Folge eines längst abgeschlossenen Processes sein kann und sein Vorkommen und seine Bildung nur darum räthselhaft erscheint, weil die Bedingungen der Bildung längst nicht mehr erkennbar sind. Vergesse man ferner nicht, dass viele Gebirge, z. B. der Muschelkalk, die Kreide etc., voll von Thierüberresten oder von stickstoffhaltigen Produkten der trocknen Destillation derselben sind. Die Beobachtung der Bedingungen, unter welchen der natürliche Salpeter sich findet, ist für die Theorie der Salpeterbildung besonders lehrreich. Diese so überaus wichtige Salpetersorte kommt unter sehr verschiedenen Verhältnissen vor, welche jedoch sämmtlich die Mitwirkung organischer Substanzen erkennen lassen; er bedeckt den Boden mit Efflorescenzen, die gleich einer Vegetation üppig emporwuchern. Wird der Salpeter durch Abkehren entfernt, so währt es nicht lange und es sind neue Ausblühungen da, die der Ernte harren. So gewinnt man den Salpeter aus dem durch die Ueberschwemmungen des Ganges abgelagerten Schlamme, so erhält man in Spanien den Kalisalpeter durch Auslaugen des Ackerbodens, welcher demnach nach Belieben als Salpeterplantage oder als Weizenfeld benutzt wird. In den natürlichen Salpeterbildungsstätten bildet sich der Salpeter unter sehr verschiedenen Bedingungen, er entsteht in der Ackererde im intensiven Sonnenlicht so gut als im Schatten des Waldbodens und der Dunkelheit der Höhlen; in allen Fällen muss aber eine Bedingung erfüllt sein, nämlich das Vorhandensein organischer Stoffe, des Humus, welcher durch seine langsame Verbrennung die Salpeterbildung einleitet. Trockene Luft, regenarme oder regenlose Gegend, sind die unerlässlichen Bedingungen nicht nur zur Bildung, sondern auch zur Conservation des Salpeters. Eine andere, aber vom Klima unabhängige Bedingung ist das Vorhandensein von verwittertem krystallinischen Gestein, das Feldspath als Gemengtheil enthält. Aus dem Kali dieses Gesteins bildet sich nun der Kalisalpeter, der in Folge seiner mangelnden Hygroskopicität durch Capillarität an die Oberfläche gelangt und durch die erwähnten Ausblühungen sich kund giebt. Alle bis jetzt bekannten natürlichen Salpeterbildungsstätten sind mit dem feldspathigen Element versehen, auch die von Tacunga, deren Boden aus Trachyten und Tuff entstanden ist, die unter den vulkanischen Gesteinen des Staates Ecuador vorherrschen. Zwischen der Fruchtbarkeit und der Salpeterbildung eines Erdreichs findet ein thatsächlicher Zusammenhang statt. Dies gilt ebenso gut für Südamerika wie die salpeterhaltigen Felder Spaniens, die nach Belieben des Cultivators Salpeter oder Weizen liefern, wie für die Ufer des Ganges, welche Kehrsalpeter geben

1) Vergl. Palmer, Monit. scientif. 1868 p. 804.

neben den üppigsten Tabak-, Mais- und Indigpflanzungen. Der Ursprung der Salpetersäure ist wol in diesem Falle in der langsamen Verbrennung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen zu suchen, die in dem Humus enthalten sind, und nicht in der Salpetersäure der Luft, in welcher bekanntlich durch Elektricität und durch die geheimnissvolle Rolle des Ozons sich auch immense Mengen von Salpetersäure und salpetriger Säure bilden. Wie die Arbeiten von Goppelsröder und von R. Böttger gezeigt haben, findet sich in den natürlich vorkommenden Salpetersorten meist etwas salpetrige Säure. Auch der Ursprung des Chilisalpeters (vergl. Seite 66) ist nach C. Nöllner in dem Stickstoff der Seealgen zu suchen.

§. 28.

Die Erzeugung von Salpeter in den Salpeterplantagen[1]).

In Ländern, in welchen der Salpeter auswittert, ist die Gewinnung desselben sehr einfach; man laugt die salpeterhaltige Erde (Gayerde, Gaysalpeter, Kehrsalpeter, nitre de boussage) mit Wasser, oft unter Zusatz von Potasche, aus, um den in der Erde enthaltenen salpetersauren Kalk zu zersetzen, verdampft die Lauge und bringt dieselbe zur Krystallisation. Den Salpeterbildungsprocess der Natur ahmte man nun lange Zeit hindurch in den Salpeterplantagen (salpetrière, nitrière) künstlich nach, in denen man alle Bedingungen, welche die Salpeterbildung begünstigen, zu erfüllen suchte. Seitdem der meiste Salpeter, dessen die Industrie bedarf, durch Raffiniren des indischen Salpeters und aus dem Natronsalpeter dargestellt wird, haben die Salpeterplantagen für Centraleuropa nur noch historisches Interesse.

In mehreren Staaten bestand bis auf die jüngste Zeit das Recht der Salpetergräberei[2]), kraft dessen die Berechtigten überall auf den Besitzungen der Einwohner des Landes da, wo sie salpeterhaltige Erde vermuthen, nachgraben dürfen, oder es waren von Seiten des Staats Contracte mit Privaten zur Lieferung des Bedarfes abgeschlossen, oder es waren und sind die Grundeigenthümer verpflichtet, jährlich zu bestimmten Preisen ein gewisses Quantum von Salpeter zu liefern.

Man unterscheidet bei den Salpeterplantagen zwei Haupteinrichtungen, nämlich die bedeckten Anlagen (nitrières couvertes), in

1) Die ältere Literatur über die Fabrikation von Plantagensalpeter ist vollständig zusammengestellt in Hermbstädt, Grundriss der Technologie, Berlin 1839 II. Abtheil. p. 380.

2) Vergl. K. H. Rau, Grundsätze der Finanzwissenschaft, 1855 I. Abtheil. p. 247 u. 249 (§. 190 u. 191).

Schweden üblich, und die Salpetermauern unter freiem Himmel (nitrières à air libre), welche man in Preussen vorzog.

Als Materialien wählt man Erde mit starken Basen, namentlich kohlensaurem Kalk, wie Mergel, Bauschutt, Holz-, Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlenasche, Staub und Koth von Chausseen, Schlamm aus Stuben, Ställen, Städten, Schlamm aus Teichen und Schleussen, Kalkrückstände aus Soda-, Gas-, Papierfabriken, Bleichereien, Aescher und Kalk von Seifensiedern etc., und als Stickstofflieferer: düngerhaltige Materialien oder Dünger selbst, thierische Abfälle, wie Fleisch, Sehnen, Häute, Blut aller Art aus den Schlachthäusern und Wasenmeistereien, Rückstände aus chemischen Fabriken, aus Gerbereien und Leimfabriken, von wollenen Lumpen aus Tuchfabriken; am geeignetsten sind die thierischen Substanzen, daher schichtet man auch nicht selten die frischen thierischen Abfälle mit Vegetabilien, namentlich mit solchen, welche, wie Kartoffelkraut, Runkelrübenblätter, Bilsenkraut, Nesseln, Sonnenblumen, Borretsch etc., Salpeter enthalten, und begiesst die Haufen von Zeit zu Zeit mit Jauche oder Gülle. Die Principien, welche man bei der zweckmässigsten Mischung der Erde zur Salpeterbildung zu befolgen hat, sind dieselben, welche in der neueren Zeit die Agriculturchemie zur Herstellung des Compostes aufgestellt hat.

Aus der präparirten Erde, Muttererde, welche man mit Stroh oder mit Reisig durchflicht, um der Luft möglichst allseitig Zutritt zu gestatten, bildet man auf einem geneigten, festgeschlagenen Lehmboden Haufen von 2 — $2^1/_3$ Meter Höhe von der Form einer abgestutzten Pyramide. Man kann auch in besonderen Haufen (Faulhaufen) die Fäulniss der thierischen Substanzen einleiten und die so erhaltene Masse mit der übrigen Erde mischen. Die Abstumpfungsfläche der Pyramide erhält eine convexe Gestalt, jedoch so, dass ringsum ein kleiner Kanal bleibt, damit die Jauche, womit die Haufen von Zeit zu Zeit begossen werden, so viel als möglich an der Oberfläche derselben herabrinne. Nach etwa dreijährigem Liegen, in welcher Zeit die Haufen nie ganz austrocknen dürfen, sind dieselben mit einer Auswitterung von salpetersauren Salzen bedeckt. Wenn 1000 Kubikzoll der Erde bei angestellter Probe etwa 72 Gramm Salpeter geben, so nennt man sie reif, d. h. sie ist zum Auslaugen geeignet. Wenn die Salpetererde der Reife sich nähert, lässt man die Haufen austrocknen; es bildet sich dann an der Oberfläche eine zwei bis drei Zoll dicke Rinde, welche reicher ist an salpetersauren Salzen als die andere Masse, da sich durch Capillarwirkung die Lauge an die Oberfläche zieht und dort ihr Wasser verliert. Diese Kruste wird so oft abgekratzt, bis der Kern des Haufens der Luft zu wenig Oberfläche darbietet, wo er dann mit bereits ausgelaugter Erde umkränzt oder ganz abgetragen und neu aufgebaut wird.

§. 29.

In einigen Theilen des jetzigen norddeutschen Bundes, wo, wie oben bemerkt, jetzt wenig oder gar keine künstliche Salpetererzeugung mehr stattfindet, bauete man ehedem Mauern (Salpetermauern, Salpeterwände), in denen man die Salpeterbildung vor sich gehen liess. In der Mark Brandenburg verfuhr man auf folgende Weise: Es wurde im Herbste eine mergelartige oder auch eine mit Kalk gemengte Thonerde mit $^1/_2$ Theil Kuh-, Schaf- oder Pferdemist und $^1/_4$ Theil Holzasche gemengt, das Gemenge mit Jauche begossen, mit Stroh zu einem steifen Mörtel zusammengeknetet und sodann aus der mörtelähnlichen Masse Mauern aufgeführt, welche etwa 6,6 Meter lang, 2 Meter hoch und unten 1, oben 0,6 Meter dick waren und der Länge nach von Süden nach Norden liefen. Der Kopf einer jeden Mauer war mit einem Strohdache, die Mauer selbst auf der der Windseite entgegengesetzten Seite mit treppenartigen Absätzen versehen, auf denen sich Rinnen zum Begiessen und Abfliessen befanden. Während man die Mauer aufführte, legte man 6 Centimeter dicke Stöcke ein und zog dieselben später, wenn ein Stück Mauer aufgeführt war, wieder heraus, so dass hierdurch in der Mauer Luftcanäle sich bildeten. Die Salpeterbildung war, wenn die Mauer mit der genügenden Feuchtigkeit versehen wurde, schon nach einem Jahre so weit vorgeschritten, dass der Salpeter daraus gewonnen werden konnte. An der Windseite der Mauern, wo die Verdunstung am stärksten ist, sammeln sich die Salze vorzugsweise an. Die reife Erde wird unter luftigen Schuppen aufbewahrt, von Zeit zu Zeit befeuchtet und umgeschaufelt, wobei sich ihr Gehalt noch etwas erhöht.

Es wird nun von der Windseite der Mauern die Salpetererde abgekratzt und auf der entgegengesetzten Seite so viel präparirte Erde zugelegt, als weggenommen wurde. Hierdurch rücken die Haufen, ohne ihre relative Stellung zu ändern, zurück, und man stört die Salpeterbildung nicht durch oftmaliges Abtragen derselben, was deshalb von Vortheil ist, weil die Salpeterbildung anfangs immer weit langsamer vorschreitet, als wenn sie bereits eingeleitet ist.

§. 30.

In der Schweiz[1]) gewinnt man (nach der von Behrens gegebenen Schilderung) in mehreren Cantonen, so im Canton Appenzell, den Salpeter in den Ställen, welche in der Regel an Bergabhängen liegen, so dass bloss der Eingang zu ebener Erde ist, während der gegenüberliegende Theil des Gebäudes einige Fuss höher ist als der Boden und auf Pfählen ruht. Auf diese Weise ist der gedielte Boden des Stal-

1) Jahresbericht 1856 p. 88.

les vom Erdboden durch eine Luftschicht getrennt. Unter dem Stalle wird eine Grube von 0,6 — 1,0 Meter Tiefe gegraben; diese Grube füllt man mit einer porösen Erde, welche den erforderlichen Kalkgehalt hat, und tritt dieselbe fest. Diese Erde absorbirt den Harn der Thiere. Nach 2 — 3 Jahren nehmen die Salpetersieder in den leerstehenden Sommerstallungen die Bodenbretter ab, entfernen die Salpetererde aus der Grube und laugen dieselbe mit Wasser aus. Die Lauge wird in einer Hütte, in welcher ein Kessel in einem in die Erde gegrabenen Herde eingesenkt ist, versotten. Die ausgelaugte Erde kommt in die Ställe zurück. Es lohnt sich erst nach sieben Jahren, aus demselben Stall wieder Salpeter zu gewinnen. Ein einziger Stall soll 50 bis 200 Pfd. Rohsalpeter liefern, nach anderen Angaben kann sich der Ertrag bei einem Stalle auf 10 Centner belaufen. Die Lauge wird mit Asche und Aetzkalk versetzt, vom Bodensatze abgegossen, in der Siedehütte eingedampft und der Krystallisation überlassen. Man lässt die Krystalle in Körben abtropfen, verpackt sie in Säcke und versendet sie an die Raffiniranstalten der Pulvermühlen. Ein Mann nebst zwei Knaben fabricirt in der guten Jahreszeit wöchentlich 1 Centner Salpeter, welchen man durchschnittlich mit 45 Franken bezahlt. Die feuchten braungefärbten Krystalle von Rohsalpeter enthalten durchschnittlich

90 Th. reinen Salpeter,
2,5 „ salpetersauren Kalk,
7 „ Feuchtigkeit,

welche letztere sich zum grössten Theile in dem hohlen Raume der Krystalle befindet.

Die Salpeterplantage zu Longpont in Frankreich befindet sich in einem verlassenen Steinbruche, aus welchem man ehedem die Steine zum Erbauen der Kirche der ehemaligen Abtei Longpont nahm. Auf den Grund des feuchten Steinbruches schichtet man Erde und Dünger abwechselnd in je 15 Centimeter starken Lagen und bedeckt den Haufen zuletzt mit einer Erdschicht. Auf diesen Haufen leitet man die Jauche aus den benachbarten Ställen. Nach etwa zwei Jahren ist der Haufen in eine gleichförmige Masse verwandelt: man bringt ihn dann dem Eingange des Steinbruches zu und lässt ihn dort noch zwei Jahre liegen, während welcher er von Zeit zu Zeit umgestochen wird. Der Dünger von 25 Thieren (Eseln, Mauleseln und Kühen) liefert gegen 10—12 Ctr. Salpeter. Zur Zeit der ersten französischen Revolution empfahl Thouvenel Salpeteranlagen in Schäfereien, weil sich diese Anlagen mit der agronomischen Arbeit in Frankreich in Einklang bringen liessen. Eben so wie zu Longpont zerfällt der Process der Salpeterbildung in zwei Phasen; die erste (die Zeit der Vorbereitung) umfasst die der Umbildung der organischen Masse in Humus; die zweite, während welcher die eigentliche Salpeterbildung vor sich geht, ist die Zeit der Bearbeitung der Erde. Die Vorbereitung der Erde

besteht einfach in einem einjährigen Liegen in den Schäfereien. Man lässt die Schafe vier Monate lang in dem Stalle, dessen Grund einen Fuss tief ausgegraben worden ist, und lässt es nicht an der erforderlichen Streu fehlen. Nach Ablauf dieser Zeit entfernt man den Dünger, gräbt die Erde um und bringt wieder frische, etwas feuchte Erde darauf, welche 8—9 Zoll hoch gelegt wird. Diese Arbeit wird einigemal wiederholt. Nachdem die Erde auf diese Weise hinreichend mit Düngerbestandtheilen imprägnirt ist, bringt man dieselbe in drei Fuss hohen Schichten unter einen Schuppen, hält sie durch aufgegossene Gülle feucht und arbeitet die Haufen von Zeit zu Zeit um. Nach zwei Jahren ist die Erde zum Auslaugen reif. Da in neuerer Zeit in der Landwirthschaft die Erdstreu immer allgemeiner wird, so möchte das Verfahren Thouvenel's, nach welchem Salpeter als landwirthschaftliches Nebenprodukt gewonnen werden kann, alle Beachtung verdienen, und zwar eine um so grössere, als der reifen Erde durch das Auslaugen nur salpetersaurer Kalk, aber weder Kali, noch Phosphorsäure entzogen wird, und deshalb die ausgelaugte Erde als Düngemittel nichts verloren hat. In Schweden, wo jeder Grundbesitzer zur Lieferung von Salpeter an die Behörde als Steuer verpflichtet ist, sind die salpeterbildenden Materialien in hölzerne Kästen oder Schuppen eingetragen, werden darin von Zeit zu Zeit mit Rindsharn übergossen und umgeschaufelt. Nach 2—3 Jahren ist die Erde reif.

§. 31.

Aus der Salpetererde wird der Kalisalpeter auf folgende Weise dargestellt:

a) die Erde wird mit Wasser ausgelaugt (Darstellung der Rohlauge);

b) die Lauge (Rohlauge) wird gebrochen, d. h. sie wird mit der Lösung eines Kalisalzes zusammengebracht, um den vorhandenen salpetersauren Kalk und die salpetersaure Magnesia in Kalisalpeter zu verwandeln (Brechen der Rohlauge);

c) die gebrochene Lauge wird abgedampft, um den Salpeter (Rohsalpeter) krystallisirt zu erhalten;

d) der Rohsalpeter wird geläutert oder raffinirt.

a) *Darstellung der Rohlauge.* Die siedewürdige Erde wird mit Wasser ausgelaugt, um die in Wasser löslichen Bestandtheile von den unlöslichen zu trennen. Hierbei ist das Auslaugen mit der geringsten Menge Wasser vorzunehmen, um später bei der Verdampfung an Brennmaterial zu sparen. Laugen von 12—14 Proc. Gehalt sind siedewürdig. Das beim Auslaugen angewendete Verfahren ist das folgende [1]:

1) Nach der Anweisung des Comité consultatif des poudres et salpêtres, Paris 1820.

Angenommen, man habe 4 Centner Salpetererde, welche 4 Procent oder 16 Pfund Salpeter enthält, in einen mit Hahn versehenen Bottich gebracht und 100 Liter Wasser dazu gegeben, welche Quantität gerade genügt, um die Erde mit Flüssigkeit zu tränken. Nach etwa 12 Stunden lässt man die Lauge abfliessen, deren Menge 50 Liter beträgt; die andere Hälfte der Flüssigkeit wird von der Erde zurückgehalten. Man giesst nun auf die Erde abermals 50 Liter Wasser und lässt nach einigen Stunden die Lauge (50 Liter) ablaufen, welche den vierten Theil des ursprünglich in der Erde vorhandenen Salpeters enthält. Ein nochmaliges Auslaugen entfernt $^1/_6$ und ein viertes $^1/_{16}$ Salpeter aus der Erde. Durch diese wiederholten Auslaugungen hat man folgendes Resultat erzielt:

Angewendetes Wasser.	Erhaltene Salpeterlösung.
1. Auslaugung 100 Liter.	50 Liter enthaltend 8 Pfund Salpeter.
2. „ 50 „	50 „ „ 4 „ „
3. „ 50 „	50 „ „ 2 „ „
4. „ 50 „	50 „ „ 1 „ „
Rückstand 50 Liter + 0,5 Kilogr. Salpeter.	200 Liter enthaltend 15 Pfd. Salpeter.

Der Verlust beträgt demnach hierbei nur 1 Pfund oder 6,25 Proc. des ursprünglich vorhandenen Salpeters. Ein gleich günstiges Resultat wäre niemals durch eine einzige Auslaugung zu erzielen, selbst wenn man grössere Mengen Wasser anwenden wollte. Durch dieses Auslaugeverfahren wird beträchtlich an Brennstoff gespart, so dass sich der Verbrauch davon, mit dem der ehedem gebräuchlichen Auslaugungsmethode verglichen, wie 10 : 35 verhält. Der Brennmaterialverbrauch wird noch beträchtlich verringert, wenn man die beim Auslaugen erhaltenen ersten 100 Liter auf eine neue Quantität Salpetererde giesst, welche ebenfalls 16 Pfund Salpeter enthält, und davon nach einiger Zeit 50 Liter abfliessen lässt. Da die in dem Bottich vorhandene Menge Salpeter 28 Pfund (nämlich 16 + 8 + 4 = 28) beträgt, so werden sich 14 Pfund in der abgelaufenen Lösung befinden. Um diese 14 Pfd. Salpeter zu erhalten, braucht man nur 50 Liter Wasser zu verdampfen, während man nach dem obigen Beispiele auf 15 Pfd. Salpeter 200 Liter Wasser zu verdampfen hatte, wodurch abermals an 75 Proc. an Brennmaterial gewonnen wird.

Aus Vorstehendem ergiebt sich nun der bei einer derartigen Auslaugung zu befolgende Gang. Bezeichnet man die drei Bottiche, von denen ein jeder 16 Pfund Salpeter enthält, mit A, B und C, so hat man:

Reihenfolge der Auslaugung	Bottich A.
1. Auslaugung mit 100 Liter Wasser giebt	50 Liter mit 8 Pfd.
2. ,, ,, 50 ,, ,, ,,	50 ,, ,, 4 ,,
3. ,, ,, 50 ,, ,, ,,	50 ,, ,, 2 ,,
4. ,, ,, 50 ,, ,, ,,	50 ,, ,, 1 ,,

Bottich B.				Bottich C.				
50	Liter	mit	14 Pfd.	50	Liter	mit	$14\frac{1}{4}$	Pfd. Salpeter
50	,,	,,	8 ,,	50	,,	,,	$8\frac{1}{4}$	,, ,,
50	,,	,,	$4\frac{1}{2}$,,	50	,,	,,	$4\frac{11}{16}$	,, ,,
50	,,	,,	$2\frac{1}{4}$,,	50	,,	,,	$2\frac{5}{16}$	,, ,,
50	,,	,,	$1\frac{1}{8}$,,	50	,,	,,	$2\frac{1}{8}$	,, ,,

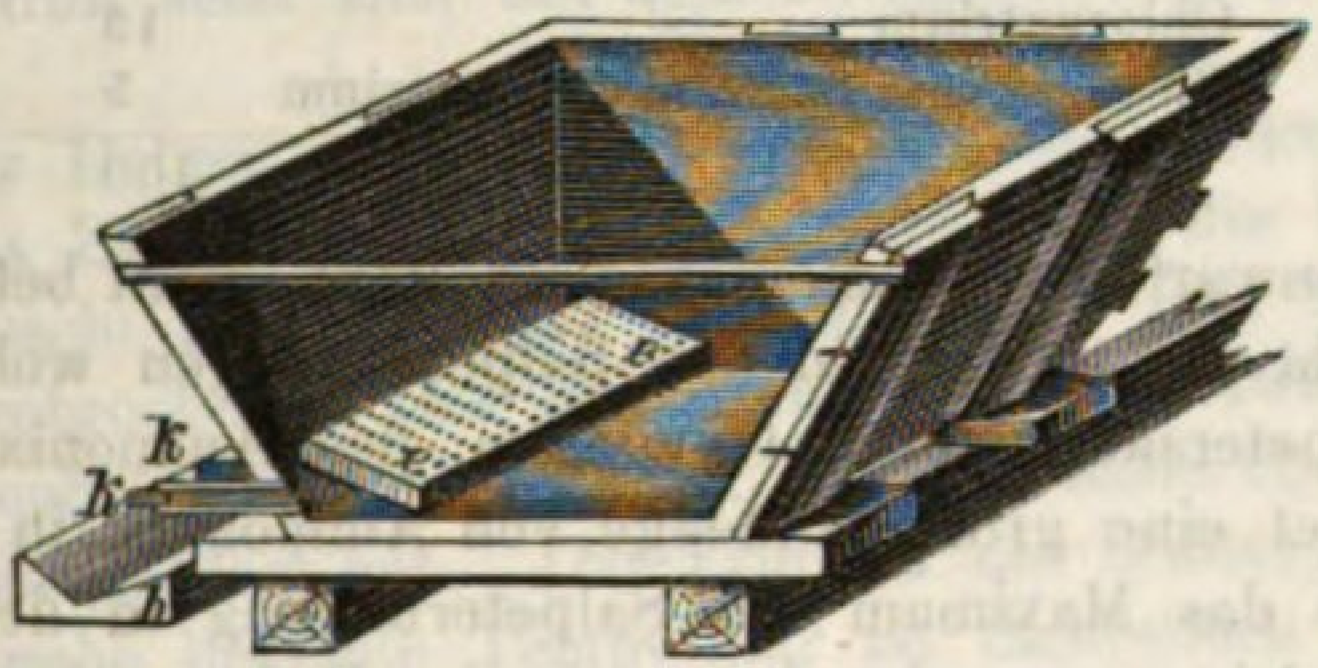
Der Bottich B wird anfangs mit den beiden ersten Laugen von A ausgelaugt. Jene enthalten nach ihrer Vereinigung 6 Proc. Salpeter, welcher sich, indem sie aus dem Bottich B gegossen werden, auf 14 Proc. steigert, in welchem Zustande die abgezogenen 50 Liter siedewürdig sind. 50 Liter Lauge von 14 Proc. Gehalt bleiben in der Erde zurück, zu welchen man wieder 50 Liter von 2 Proc. giebt, welche von der dritten Auslaugung des Bottichs A herrühren: davon erhält man 50 Liter Lauge von 8 Procent. Giesst man endlich die 50 Liter der letzten Auslaugung von 1 Procent Gehalt auf B, so erhält man eine Lauge von $4\frac{1}{2}$ Proc. Die Erde in A ist nun als erschöpft zu betrachten, in B sind dagegen noch 2 Auslaugungen erforderlich. Was in dem Bottich C vorgeht, bedarf nach dem Vorhergehenden keiner weiteren Erläuterung.

Für eine jährliche Fabrikation von 240—300 Centnern Salpeter braucht man 36 Auslaugebottiche, welche in drei Reihen, jede zu zwölf Fässern, auf einem etwas erhöhten Balkengerüste stehen. Unterhalb einer jeden Reihe und zwar längs derselben führen Rinnen die aus den Bottichen abfliessende Rohlauge in ein am Ende der Reihe befindliches Reservoir. Oberhalb jeder Reihe führt eine mit Löchern versehene Rinne das Wasser auf die Bottiche. Damit die Salpetererde vollständig ausgelaugt werde, muss dieselbe vorher fein zertheilt werden; dies geschieht dadurch, dass man die Erde mit Hülfe mit grossen Nägeln versehener Schlägel zerschlägt und die Masse durch einen Durchschlag wirft, um die groben Theile von den feineren zu sondern. Sind die Bottiche mit der zerkleinerten Salpetererde beschickt, so lässt man Wasser darüber laufen und zwar dem Volumen nach etwa die Hälfte von der Erde. Damit aller Salpeter Zeit habe, sich vollständig zu lösen, lässt man den Hahn eines jeden Bottichs 9—10 Stunden lang geschlossen. Die später erhaltenen schwächeren Laugen werden zum Auslaugen neu beschickter Fässer angewendet und nur die ersten von 10—12 Proc. Gehalt abgedampft. In den französischen Salpetersiedereien unterscheidet man 1) Siedelauge (eaux de cuite), von 10—14 Proc. Gehalt, 2) starke Lauge (eaux fortes) von 4 Procent, 3) schwache Lauge (eaux faibles, eaux de lessivage) von 1—2 Proc. Gehalt. Die Laugen von Salpetererde, welche bereits zweimal ausgelaugt worden, nennt man Waschwasser (eaux de lavage).

Noch vortheilhafter und bequemer geschieht das Auslaugen in eichenen Kästen von der Form eines Mühlenrumpfes oder einer Backmulde, welche oben eine Länge von 5—$5\frac{1}{3}$ Meter, eine Höhe von 1 Meter, eine Breite von 2,1 Meter und unten von 1,5 Meter haben.

Fig. 10 zeigt den Durchschnitt eines solchen Kastens. *e e* ist ein siebähnlich durchlöchertes Brett, über welches Stroh oder Weidengeflecht

Fig. 10.



gebreitet wird, damit die Löcher sich nicht verstopfen; *k k* sind die Zapfen für die Abflussöffnungen, deren jeder Kasten vier besitzt, *h* die Rinne, welche aus den Kästen die Lauge in ein gemeinschaftliches Reservoir führt. Diese Kästen nehmen weniger Raum ein, erfordern weit weniger Reparatur und sind leichter zu füllen und auszuleeren als die Fässer. Beim Beginn des Auslaugens giesst man auf die Erde so viel Wasser, dass dasselbe, nachdem es die Erdmasse vollständig durchdrungen hat, noch etwa 30 Centimenter hoch darüber steht. Das Wasser bleibt 24 Stunden lang auf der Erde stehen, wobei die Abflussöffnungen verschlossen bleiben. Nach Ablauf dieser Zeit lässt man es in die Reservoirs laufen. Darauf verschliesst man die Oeffnungen und giesst aufs Neue Wasser auf, was so oft wiederholt wird, bis die abfliessende Lauge nur noch 0,5 Proc. Gehalt zeigt. Hat die von der ersten Auslaugung erhaltene Lauge einen geringeren Gehalt als 10 Procent, so lässt man sie durch einen zweiten Kasten gehen u. s. w. Dem Uebelstande, dass diese Kästen schwer wasserdicht zu machen sind, kann man dadurch abhelfen, dass man die Aussenseite mit Lehm umgiebt.

§. 32.

b) *Brechen der Rohlauge.* Die Rohlauge (in Oesterreich Grundwasser genannt) enthält salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia, salpetersaures Kali und Natron, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium, Ammoniaksalze und vegetabilische und thierische Substanzen. Reinhard fand in 100 Theilen zur Trockne verdampfter Rohlauge aus Salpetererde, zu deren Bereitung ein dolomitischer Kalkstein verwendet worden war:

Salpetersauren Kalk	81,3
Salpetersaure Magnesia	5,6
Salpetersaures Kali	0,8
Salpetersaures Ammoniak	3,3
Chlorcalcium und Chlormagnesium	1,5
Organische Stoffe und Wasser	7,5

Die aus den Laugen des Pariser Gypsschuttes durch Verdampfen dargestellten Salze enthielten nach Thénard:

Salpetersaures Kali und Chlorcalcium	10
Salpetersauren Kalk und Magnesia	70
Chlornatrium	15
Chlorcalcium und Chlormagnesium	5
	100

Die Gegenwart des Ammoniaksalzes kann nicht befremden, wenn man in Betracht zieht, dass in den Salpeteranlagen wohl der grösste Theil der Salpetersäure durch Oxydation des Ammoniaks entstanden ist, doch deutet eine grössere Menge von Ammoniak in der Rohlauge stets an, dass das Maximum der Salpeterbildung in der Salpetererde noch nicht erreicht war, oder dass es in der Erde an dem zur Salpetererzeugung erforderlichen Kalk oder überhaupt Basen mangelte. Das Kali findet sich in der Rohlauge immer nur in geringer Menge und zwar immer in kleinerer Quantität, als sie nach dem Kaligehalte der Salpetererde sein sollte. Dieser Umstand findet in den Beobachtungen Way's und v. Liebig's, dass eine Erde, welche grössere Mengen von Thon enthält, wie es bei der Salpetererde immer der Fall ist, aus Kalisalzen das Kali mechanisch aufnimmt und dafür eine äquivalente Menge Kalksalz in Freiheit setzt, seine Erklärung.

Um die salpetersauren Salze der alkalischen Erden, welche sich in der Rohlauge vorfinden, in Kalisalpeter überzuführen, wird die Rohlauge gebrochen, d. h. es wird die Rohlauge mit einer Auflösung von 1 Theil Potasche in 2 Th. Wasser versetzt:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Salpetersaurer Kalk } CaO, NO_5\\ \text{Salpetersaure Magnesia } MgO, NO_5\\ \text{Potasche } 2\,KO, CO_2\end{array}\right\}\text{geben}\left\{\begin{array}{l}\text{Kalisalpeter } 2\,KO, NO_5\\ \text{Kohlensauren Kalk } CaO, CO_2\\ \text{Kohlensaure Magnesia } MgO, CO_2.\end{array}\right.$$

Zu gleicher Zeit werden auch die Chlorüre des Calciums und Magnesiums zersetzt und in Chlorkalium und kohlensauren Kalk und Magnesia zerlegt. Von der Potaschenlösung wird so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag in der Flüssigkeit sich bildet. Um einen Maassstab für die Quantität der zuzusetzenden Potaschenlösung zu haben, macht man mit etwa $^1/_2$ Liter der Rohlauge eine vorläufige Probe, welche Menge Potaschenlösung zugesetzt werden muss, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

Zuweilen wendet man zum Brechen der Rohlauge auch schwefelsaures Kali anstatt der Potasche an. Die Anwendung des schwefelsauren Kalis verlangt zuerst eine Zersetzung der Magnesiasalze der Rohlauge durch Kalkmilch und nachheriges Abdampfen; auf Zusatz von schwefelsaurem Kali scheidet sich sodann schwefelsaurer Kalk aus ($CaO, NO_5 + KO, SO_3 = KO, NO_5 + CaO, SO_3$). Auch bei der Anwendung von Chlorkalium zum Brechen der Lauge entfernt man

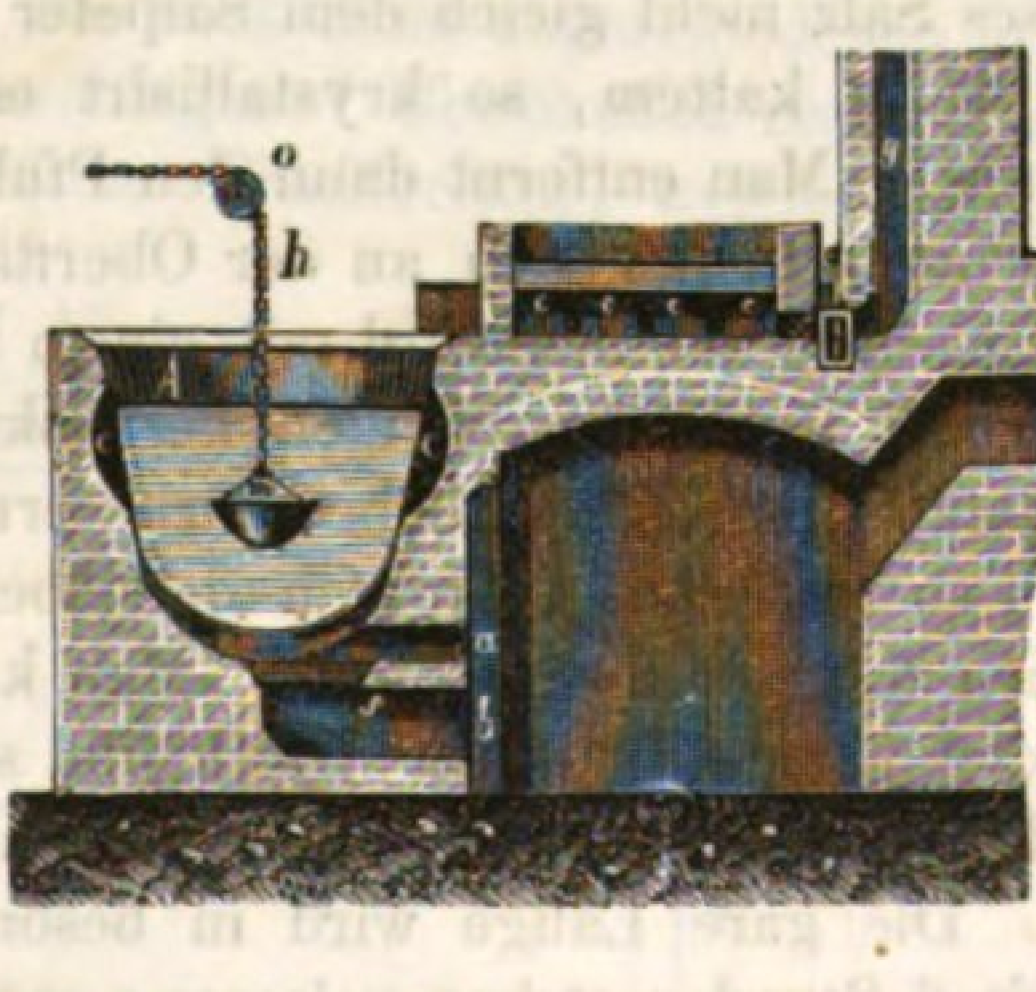
zuerst die Magnesiasalze mittelst Kalkmilch. Hierauf setzt man zu der decantirten Flüssigkeit die erforderliche Quantität eines Gemenges von Chlorkalium und Glaubersalz nach gleichen Aequivalenten. Hierdurch wird der Kalk als Gyps niedergeschlagen; das entstandene salpetersaure Natron setzt sich mit dem Chlorkalium zu Kalisalpeter und Kochsalz um.

Nach der Debrecziner Fabrikationsmethode nimmt man (nach J. Szabó)[1]) das Brechen mit Holzaschenlauge vor; die Lauge wird in kupfernen Kesseln bis fast zum Sieden erhitzt und dann mit der Aschenlauge gebrochen. Das gebrochene trübe Grundwasser wird jetzt in einen Laugenbehälter gepumpt und dort der Ruhe überlassen, bis es sich vollkommen geklärt hat. Das Erhitzen der Rohlauge bis auf eine dem Kochen nahe liegende Temperatur ist theoretisch völlig gerechtfertigt, denn einmal ist es unzweifelhaft, dass in erhitzten Lösungen alle chemischen Vorgänge schneller und energischer stattfinden, das andere Mal darf nicht vergessen werden, dass in der kalten Rohlauge stets eine gewisse Menge Kohlensäure sich findet, welche die Lösung einer entsprechenden Menge kohlensaurer Erden vermittelt, welche demnach erst bei dem später stattfindenden Versieden unlöslich ausgeschieden werden, während doch jede nachfolgende Operation um so besser von Statten gehen muss, je mehr Verunreinigungen durch die vorhergehende Operation abgeschieden wurden.

§. 33.

c) *Versieden der Rohlauge.* Die von dem aus kohlensauren Erden bestehenden Absatz klar abgegossene Rohlauge besteht aus einer Lösung von salpetersaurem Kali, Chlorkalium und Chlornatrium, kohlensaurem Ammoniak und überschüssiger Potasche; ausserdem finden sich darin färbende Stoffe, jedoch weniger als vorher. Das Versieden der Lauge geschieht in grossen kupfernen Kesseln (Fig. 11), deren Anlage so gemacht ist, dass die Feuergase durch die den Kessel umgebenden Züge, *c*, *c* unter die Vorwärmpfanne *D* und von da in den Schornstein *q* gehen. In einigen Fabriken benutzt man die entweichende Wärme noch zum Trocknen des Salpetermehls. In den Siedekessel lässt man durch einen

Fig. 11.



1) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt 1850, p. 340.

Hahn so viel Rohlauge nachfliessen, als durch das Kochen Wasser entweicht. In Debreczin setzt man das Sieden ununterbrochen 4 bis 5 Tage fort. Am dritten Tage etwa fangen die Chlormetalle (Chlornatrium, Chlorkalium) an sich auszuscheiden, der Arbeiter muss nun Sorge tragen, dieselben nicht anbrennen zu lassen, was zu Explosionen oder mindestens zu Störungen des Betriebes Anlass geben könnte; zu diesem Zwecke wendet er eine hölzerne, keilförmig zugeschärfte Stange an, mit deren Hülfe er die bereits ausgeschiedenen festen Theile umrührt. Nach jedesmaligem Umrühren schöpft er das Lockergewordene mit einem kupfernen Siebe heraus. Da sich dessen ungeachtet an den Wandungen des Kessels Kesselstein ansetzt, so wendet man jetzt fast allgemein den Pfuhleimer, d. h. ein flaches Gefäss *m* an, welches man mittelst einer Kette *h* in die Mitte der Lauge ungefähr zwei Zoll vom Boden des Kessels herablässt. Der Pfuhleimer wird mit Backsteinen beschwert. Die ausgeschiedenen festen Theile setzen sich nämlich nicht sofort als Kesselstein ab, sondern bleiben einige Zeit in der Flüssigkeit suspendirt, indem sie von dem Boden des Kessels an den Wänden hinaufgetrieben werden, um von der Oberfläche in der Mitte wieder auf den Boden zu gelangen. Durch den Pfuhleimer wird nun das Herabfallen derselben auf den Boden verhindert, indem sich darin nach und nach alle festen Theile ansammeln. Da in dem Pfuhleimer kein Kochen stattfindet, so fallen auch die einmal hineingekommenen Theilchen nicht wieder heraus. Von Zeit zu Zeit wird dieses Gefäss emporgezogen und in einen über dem Kessel befindlichen, mit Löchern versehenen Kasten geleert, aus welchem die den festen Theilchen anhängende Lauge wieder in den Kessel zurückläuft. Das in dem Kessel Abgeschiedene besteht grösstentheils aus kohlensauren Erden und Gyps.

Nachdem ein Theil der Verunreinigungen durch den Pfuhleimer entfernt worden ist, enthält die Lauge häufig noch Chlornatrium. Da dieses Salz nicht gleich dem Salpeter in heissem Wasser leichter löslich ist als in kaltem, so krystallisirt es schon während des Abdampfens heraus. Man entfernt dann den Pfuhleimer aus der Lauge; das Chlornatrium scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und am Boden des Kessels aus und wird mit einem Schaumlöffel herausgenommen. Sobald das Kochsalz reichlich herauskrystallisirt, hat die Lauge die zum Krystallisiren erforderliche Stärke erreicht. Ist die Lauge in der That gar, so erstarrt ein Tropfen derselben, auf kaltes Metall gebracht, sogleich zu einer festen Masse. Man kann auch ein wenig der zu prüfenden Lauge in einen Blechlöffel schöpfen und sehen, ob nach der Abkühlung der Salpeter in Nadeln anschiesst.

Die gare Lauge wird in besondere Bottiche gebracht und darin 5 bis 6 Stunden stehen gelassen; während dieser Zeit setzen sich noch mehr Unreinigkeiten ab, die Lauge klärt sich und kühlt zum Theil aus. Ist die Abkühlung bis auf 60° vorgeschritten, so schöpft man die klare

Lauge in kupferne Krystallisirgefässe. Nach zweimal 24 Stunden ist die Krystallisation beendigt; man trennt nun die Mutterlauge (Altlauge, Hecklauge), welche dem nächsten Rohsieden zugesetzt wird, von den Krystallen. Um die Trennung möglichst vollkommen zu bewerkstelligen, stellt man die Krystallisirgefässe in geneigter Lage, so dass je zwei und zwei gegen einander gekehrt sind, über ein untergestelltes hölzernes Gefäss, in welches sie abtropfen.

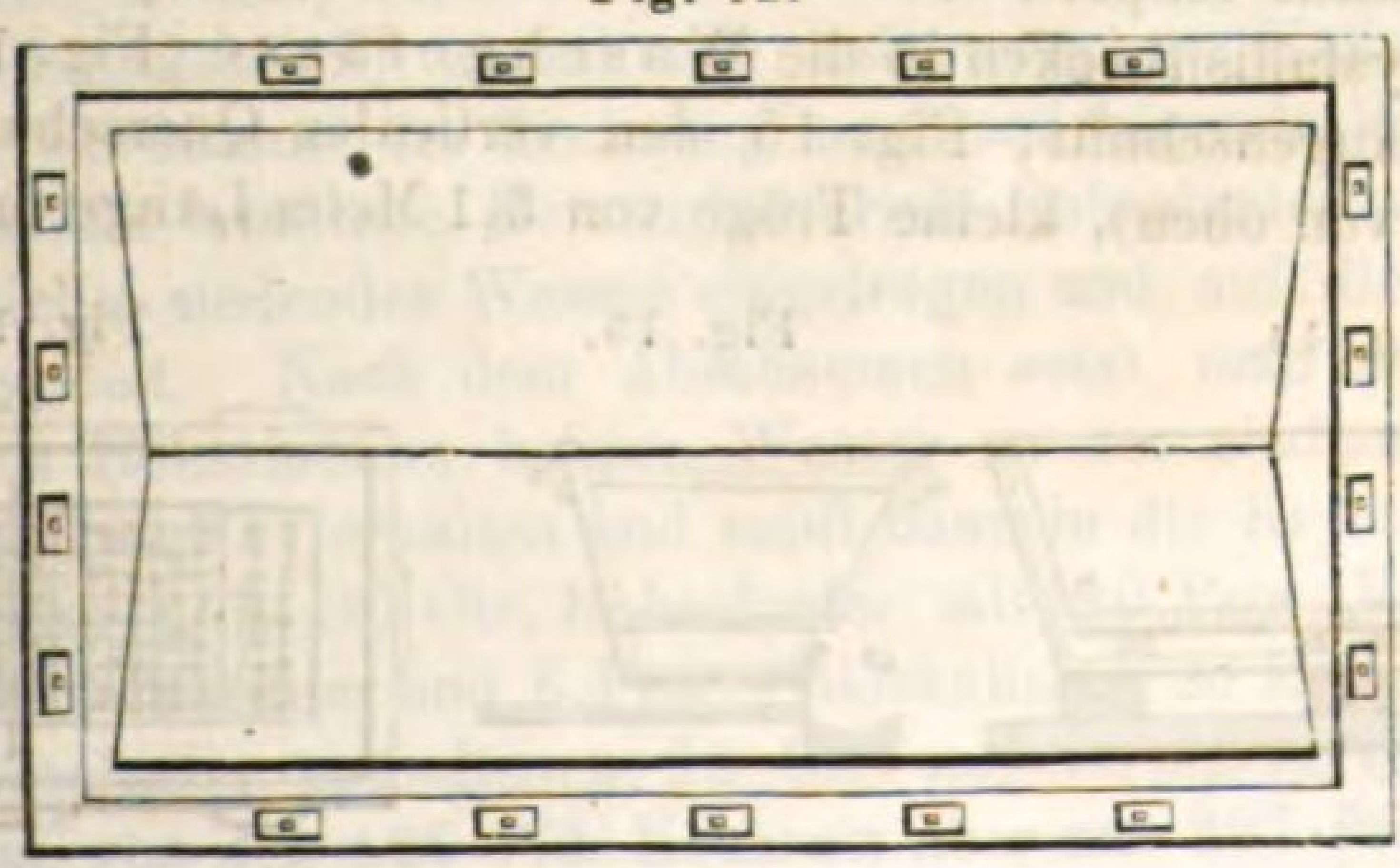
Wenn durch öfteres Zusetzen der Mutterlauge zu neuer Siedelauge die Mutterlauge endlich zu stark gefärbt erscheint, so ist es rathsam, sie der Salpetererde wieder zuzusetzen.

§. 34.

d) *Läutern oder Raffiniren des Rohsalpeters.* Der Rohsalpeter (Salpeter vom ersten Sude, salpêtre brut, salpêtre de première cuite) ist gelbgefärbt und enthält durchschnittlich 20 Proc. zerfliessliche Chlormetalle, Erdsalze und Wasser. Die die Entfernung der Verunreinigungen bezweckende Operation nennt man das Läutern oder Raffiniren des Salpeters.

Das Raffiniren gründet sich darauf, dass der Salpeter in heissem Wasser sich weit leichter löst als die beiden Chlorüre Chlornatrium und Chlorkalium. Man bringt in einen Kessel 12 Centner (= 600 Liter) Wasser und löst darin 24 Centner Rohsalpeter bei gelinder Wärme auf; darauf erhitzt man die Lösung bis zum Sieden und trägt noch 36 Centner Rohsalpeter ein. Enthielt der Rohsalpeter 20 Proc. Chloralkalien, so wird der Salpeter von der angewendeten Wassermenge in der Siedehitze gelöst, von den Chloralkalien bleibt dagegen ein Theil ungelöst zurück und wird aus dem Kessel herausgekrückt. Der auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich zeigende Schaum wird mit einer Schaumkelle abgenommen. Darauf sucht man die noch nicht abgeschiedenen organischen Stoffe durch Leim niederzuschlagen. Gewöhnlich rechnet man auf 1 Centner Rohsalpeter 15 Gramm Tischlerleim, welche in etwa

Fig. 12.



säure zusammen, welche mit der Base verbunden als salpetersaures Salz in der heissen Jahreszeit durch Capillarattraction an die Oberfläche kommt und auswittert. Der Ansicht, dass der Sauerstoff und Stickstoff der Luft sich unter Mitwirkung poröser Körper, bei Gegenwart von Wasser und einer starken Base zu Salpetersäure verbinden, und dass thierische und pflanzliche Stoffe zur Bildung der Salpetersäure in der Natur nichts beitragen, huldigten besonders Proust und Longchamp; andere Chemiker wie Regnault, Pelouze und Kuhlmann halten die Mitwirkung thierischer Substanzen zur Bildung der Salpetersäure für nothwendig und schreiben die Entstehung dieser Säure einer Oxydation des Ammoniaks durch den atmosphärischen Stickstoff ($NH_3 + 8\,O = NO_5 + 3\,HO$) zu. Von Wichtigkeit ist das Factum, dass das unter Mitwirkung einer verwesenden thierischen Substanz erzeugte salpetersaure Salz einen grössern Stickstoffgehalt besitzt, als die zur Erzeugung dienenden organischen Substanzen enthalten haben konnten; wahrscheinlich also wird die Salpeterbildung durch Verwesung eingeleitet und mit Hülfe des Stickstoffs oder richtiger des nie fehlenden Ammoniaks der atmosphärischen Luft fortgesetzt. Goppelsröder's ausgezeichnete Untersuchungen [1]) haben gezeigt, dass auch die salpetrige Säure, die in der Luft allenthalben sich findet, mit zu den hauptsächlichsten Quellen der Salpeterbildung zu rechnen ist.

Mag man nun der einen oder der anderen Ansicht sich zuwenden, so ist man doch allgemein über folgende Bedingungen der Salpeterbildung einverstanden:

1) Vorhandensein starker Basen wie Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Natron oder Kali; diese Basen müssen fein zertheilt, der Kalk als Kreide oder als poröser Kalkstein anwesend sein. Auch die Mergelarten, der Bauschutt, die Holzasche etc. enthalten den Kalk in der erforderlichen Form; dagegen sind Marmor, Dolomit, Feldspath etc. der Salpeterbildung ungünstig; 2) Gegenwart von Feuchtigkeit in derselben Menge etwa wie in der Ackererde; 3) eine Temperatur von 15 bis 20°; bei 0° findet die Salpeterbildung gar nicht statt; 4) Zutritt der atmosphärischen Luft. Das Licht soll auf die Salpeterbildung günstig einwirken, indessen fehlt es in dieser Hinsicht an zuverlässigen Beobachtungen. Für die gemässigten Klimate scheint

5) auch die Gegenwart von verwesenden thierischen und pflanzlichen Körpern zur Salpeterbildung oder mindestens zur Einleitung derselben erforderlich zu sein.

Wenn die Parteigänger für die Theorie der Nichtmitwirkung thierischer Stoffe bei der Salpeterbildung zu Gunsten ihrer Meinung anführen, dass salpetersaure Salze sich an Orten vorfinden, an denen weder vegetabilische, noch animalische Substanzen vorhanden und die nie dem

1) Jahresbericht 1862 p. 266.

Einflusse thierischer Ausdünstungen ausgesetzt sind, so darf man hierbei nicht übersehen, dass das Vorkommen des Salpeters an einem bestimmten Orte — wie es in Ostindien häufig der Fall ist [1]) — die Folge eines längst abgeschlossenen Processes sein kann und sein Vorkommen und seine Bildung nur darum räthselhaft erscheint, weil die Bedingungen der Bildung längst nicht mehr erkennbar sind. Vergesse man ferner nicht, dass viele Gebirge, z. B. der Muschelkalk, die Kreide etc., voll von Thierüberresten oder von stickstoffhaltigen Produkten der trocknen Destillation derselben sind. Die Beobachtung der Bedingungen, unter welchen der natürliche Salpeter sich findet, ist für die Theorie der Salpeterbildung besonders lehrreich. Diese so überaus wichtige Salpetersorte kommt unter sehr verschiedenen Verhältnissen vor, welche jedoch sämmtlich die Mitwirkung organischer Substanzen erkennen lassen; er bedeckt den Boden mit Efflorescenzen, die gleich einer Vegetation üppig emporwuchern. Wird der Salpeter durch Abkehren entfernt, so währt es nicht lange und es sind neue Ausblühungen da, die der Ernte harren. So gewinnt man den Salpeter aus dem durch die Ueberschwemmungen des Ganges abgelagerten Schlamme, so erhält man in Spanien den Kalisalpeter durch Auslaugen des Ackerbodens, welcher demnach nach Belieben als Salpeterplantage oder als Weizenfeld benutzt wird. In den natürlichen Salpeterbildungsstätten bildet sich der Salpeter unter sehr verschiedenen Bedingungen, er entsteht in der Ackererde im intensiven Sonnenlicht so gut als im Schatten des Waldbodens und der Dunkelheit der Höhlen; in allen Fällen muss aber eine Bedingung erfüllt sein, nämlich das Vorhandensein organischer Stoffe, des Humus, welcher durch seine langsame Verbrennung die Salpeterbildung einleitet. Trockene Luft, regenarme oder regenlose Gegend, sind die unerlässlichen Bedingungen nicht nur zur Bildung, sondern auch zur Conservation des Salpeters. Eine andere, aber vom Klima unabhängige Bedingung ist das Vorhandensein von verwittertem krystallinischen Gestein, das Feldspath als Gemengtheil enthält. Aus dem Kali dieses Gesteins bildet sich nun der Kalisalpeter, der in Folge seiner mangelnden Hygroskopicität durch Capillarität an die Oberfläche gelangt und durch die erwähnten Ausblühungen sich kund giebt. Alle bis jetzt bekannten natürlichen Salpeterbildungsstätten sind mit dem feldspathigen Element versehen, auch die von Tacunga, deren Boden aus Trachyten und Tuff entstanden ist, die unter den vulkanischen Gesteinen des Staates Ecuador vorherrschen. Zwischen der Fruchtbarkeit und der Salpeterbildung eines Erdreichs findet ein thatsächlicher Zusammenhang statt. Dies gilt ebenso gut für Südamerika wie die salpeterhaltigen Felder Spaniens, die nach Belieben des Cultivators Salpeter oder Weizen liefern, wie für die Ufer des Ganges, welche Kehrsalpeter geben

1) Vergl. Palmer, Monit. scientif. 1868 p. 804.

säure zusammen, welche mit der Base verbunden als salpetersaures Salz in der heissen Jahreszeit durch Capillarattraction an die Oberfläche kommt und auswittert. Der Ansicht, dass der Sauerstoff und Stickstoff der Luft sich unter Mitwirkung poröser Körper, bei Gegenwart von Wasser und einer starken Base zu Salpetersäure verbinden, und dass thierische und pflanzliche Stoffe zur Bildung der Salpetersäure in der Natur nichts beitragen, huldigten besonders Proust und Longchamp; andere Chemiker wie Regnault, Pelouze und Kuhlmann halten die Mitwirkung thierischer Substanzen zur Bildung der Salpetersäure für nothwendig und schreiben die Entstehung dieser Säure einer Oxydation des Ammoniaks durch den atmosphärischen Stickstoff ($NH_3 + 8\,O = NO_5 + 3\,HO$) zu. Von Wichtigkeit ist das Factum, dass das unter Mitwirkung einer verwesenden thierischen Substanz erzeugte salpetersaure Salz einen grössern Stickstoffgehalt besitzt, als die zur Erzeugung dienenden organischen Substanzen enthalten haben konnten; wahrscheinlich also wird die Salpeterbildung durch Verwesung eingeleitet und mit Hülfe des Stickstoffs oder richtiger des nie fehlenden Ammoniaks der atmosphärischen Luft fortgesetzt. Goppelsröder's ausgezeichnete Untersuchungen [1]) haben gezeigt, dass auch die salpetrige Säure, die in der Luft allenthalben sich findet, mit zu den hauptsächlichsten Quellen der Salpeterbildung zu rechnen ist.

Mag man nun der einen oder der anderen Ansicht sich zuwenden, so ist man doch allgemein über folgende Bedingungen der Salpeterbildung einverstanden:

1) Vorhandensein starker Basen wie Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Natron oder Kali; diese Basen müssen fein zertheilt, der Kalk als Kreide oder als poröser Kalkstein anwesend sein. Auch die Mergelarten, der Bauschutt, die Holzasche etc. enthalten den Kalk in der erforderlichen Form; dagegen sind Marmor, Dolomit, Feldspath etc. der Salpeterbildung ungünstig; 2) Gegenwart von Feuchtigkeit in derselben Menge etwa wie in der Ackererde; 3) eine Temperatur von 15 bis 20°; bei 0° findet die Salpeterbildung gar nicht statt; 4) Zutritt der atmosphärischen Luft. Das Licht soll auf die Salpeterbildung günstig einwirken, indessen fehlt es in dieser Hinsicht an zuverlässigen Beobachtungen. Für die gemässigten Klimate scheint

5) auch die Gegenwart von verwesenden thierischen und pflanzlichen Körpern zur Salpeterbildung oder mindestens zur Einleitung derselben erforderlich zu sein.

Wenn die Parteigänger für die Theorie der Nichtmitwirkung thierischer Stoffe bei der Salpeterbildung zu Gunsten ihrer Meinung anführen, dass salpetersaure Salze sich an Orten vorfinden, an denen weder vegetabilische, noch animalische Substanzen vorhanden und die nie dem

1) Jahresbericht 1862 p. 266.

Einflusse thierischer Ausdünstungen ausgesetzt sind, so darf man hierbei nicht übersehen, dass das Vorkommen des Salpeters an einem bestimmten Orte — wie es in Ostindien häufig der Fall ist[1]) — die Folge eines längst abgeschlossenen Processes sein kann und sein Vorkommen und seine Bildung nur darum räthselhaft erscheint, weil die Bedingungen der Bildung längst nicht mehr erkennbar sind. Vergesse man ferner nicht, dass viele Gebirge, z. B. der Muschelkalk, die Kreide etc., voll von Thierüberresten oder von stickstoffhaltigen Produkten der trocknen Destillation derselben sind. Die Beobachtung der Bedingungen, unter welchen der natürliche Salpeter sich findet, ist für die Theorie der Salpeterbildung besonders lehrreich. Diese so überaus wichtige Salpetersorte kommt unter sehr verschiedenen Verhältnissen vor, welche jedoch sämmtlich die Mitwirkung organischer Substanzen erkennen lassen; er bedeckt den Boden mit Efflorescenzen, die gleich einer Vegetation üppig emporwuchern. Wird der Salpeter durch Abkehren entfernt, so währt es nicht lange und es sind neue Ausblühungen da, die der Ernte harren. So gewinnt man den Salpeter aus dem durch die Ueberschwemmungen des Ganges abgelagerten Schlamme, so erhält man in Spanien den Kalisalpeter durch Auslaugen des Ackerbodens, welcher demnach nach Belieben als Salpeterplantage oder als Weizenfeld benutzt wird. In den natürlichen Salpeterbildungsstätten bildet sich der Salpeter unter sehr verschiedenen Bedingungen, er entsteht in der Ackererde im intensiven Sonnenlicht so gut als im Schatten des Waldbodens und der Dunkelheit der Höhlen; in allen Fällen muss aber eine Bedingung erfüllt sein, nämlich das Vorhandensein organischer Stoffe, des Humus, welcher durch seine langsame Verbrennung die Salpeterbildung einleitet. Trockene Luft, regenarme oder regenlose Gegend, sind die unerlässlichen Bedingungen nicht nur zur Bildung, sondern auch zur Conservation des Salpeters. Eine andere, aber vom Klima unabhängige Bedingung ist das Vorhandensein von verwittertem krystallinischen Gestein, das Feldspath als Gemengtheil enthält. Aus dem Kali dieses Gesteins bildet sich nun der Kalisalpeter, der in Folge seiner mangelnden Hygroskopicität durch Capillarität an die Oberfläche gelangt und durch die erwähnten Ausblühungen sich kund giebt. Alle bis jetzt bekannten natürlichen Salpeterbildungsstätten sind mit dem feldspathigen Element versehen, auch die von Tacunga, deren Boden aus Trachyten und Tuff entstanden ist, die unter den vulkanischen Gesteinen des Staates Ecuador vorherrschen. Zwischen der Fruchtbarkeit und der Salpeterbildung eines Erdreichs findet ein thatsächlicher Zusammenhang statt. Dies gilt ebenso gut für Südamerika wie die salpeterhaltigen Felder Spaniens, die nach Belieben des Cultivators Salpeter oder Weizen liefern, wie für die Ufer des Ganges, welche Kehrsalpeter geben

1) Vergl. Palmer, Monit. scientif. 1868 p. 804.

Gefunden mithin 3 über 100.

$3 \times 3{,}29 = 9{,}87$ Soda,

$51{,}1 - (9{,}87 + 3) = 38{,}23$ kohlensaures Kali.

Die untersuchte Potasche hatte folglich folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Kali	38,23
Kohlensaures Natron	9,87
Schwefelsaures Kali	31,40
Chlorkalium	14,50
Wasser und Unlösliches	6,00
	100,00

Enthält eine Potasche Aetzkali, so müssen 100 Theile der zuvor durch Glühen von Feuchtigkeit befreiten Potasche mit kohlensaurem Ammoniak geglüht werden. Man analysirt 100 Theile des erhaltenen kohlensauren Alkali, bestimmt darin den Sodagehalt nach obiger Methode und addirt hierzu das kohlensaure Natron, welches der Rechnung nach in dem durch Glühen mit kohlensaurem Alkali erhaltenen Mehrgewicht noch enthalten ist.

Die Salpetergewinnung nebst der Schiesspulverfabrikation und der Darstellung der übrigen explosiven Stoffe.

Gewinnung des Salpeters.

§. 22.

Der Natron- oder Chilisalpeter[1]).

Der Natronsalpeter (Chilisalpeter, azotate de soude, *nitrate of soda*), NaO, NO_5 besteht in 100 Theilen aus

Natron	36,47 Th.
Salpetersäure	63,53 „

und findet sich im District Atacama und Tarapaca, nicht weit vom Hafen Yquique in Peru (drei Tagereisen von Conception) in Lagern von wechselnder Dicke in einer Erstreckung von mehr als dreissig Meilen. In einer Entfernung von 6—14 Meilen von der Meeresküste und einer Höhe von 1100 Meter findet sich die Ebene oder Pampa von Taramugal, in welcher die Lager der salpeterführenden Salzmasse, *Caleche* oder *Terra salitrosa* genannt, vorkommen. Die Caleche bildet in der Regel isolirte Massen von sehr verschiedener Form und Dicke; zuweilen ist sie mit einer Sandschicht von einigen Centimetern Stärke bedeckt, häufiger aber findet sie sich unter einer steinharten Masse aus Sand und erhärtetem Salze bestehend, die man Costra nennt. Die Dicke dieser Massenschicht beträgt im Durchschnitte 1 Meter, die Mächtigkeit der *Caleche* von 30 Centim. bis 3 Meter; unter ihr findet sich ein weicher Sand, welcher reichlich Glaubersalzkrystalle und kleine Mengen von Tiza oder Boronatrocalcit enthält. Die Schichten der Pampa sind folgende:

1) Literatur über das Vorkommen, die Gewinnung und die Bildung des Natronsalpeters in Südamerika: Chemical News 1862 January p. 31; Répertoire de chim. appl. 1862 p. 91; H. Reck, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 188, 207, 225 u. 229; C. Nöllner, Journ. f. pract. Chemie CII p. 459.

1) Flugsand, eine Schicht von einigen Centimetern Stärke,
2) die Costraschicht von 0,80—3,3 Meter Stärke,
3) die Caleche von 0,3—3,0 Meter Stärke,
4) der tizaführende Sand oder Cora.

Die Qualität der Caleche ist eine höchst verschiedene, oft ist sie reines salpetersaures Natron, häufiger aber ein Gemenge von 50—60 Proc. Natronsalpeter mit Erde, Kochsalz, Glaubersalz, Gyps und kleinen Mengen von Kalisalzen, Chlormagnesium, Jodüren und Bromüren.

Was die Bildung dieser unermesslichen Salpetervorräthe in Peru betrifft, so haben sich drei Ansichten geltend gemacht. Nach der einen Ansicht verdanken die Salpeterlager grossen Ablagerungen von Guano ihren Ursprung, die zur Zeit des Antediluviums die Ufer eines grossen Natronsees bedeckt hatten; der Guano wurde später überschwemmt, wobei dessen Stickstoff das Material zur Salpetersäure abgab, die mit dem Natron zu Salpeter sich verband. Nach der zweiten Anschauungsweise, die in jüngster Zeit von Schönbein, Froehde[1]) u. A. vertreten wird, wird das salpetrigsaure Ammoniak als Hauptquelle der südamerikanischen Salpeterlager hingestellt, indem ozonisirter Sauerstoff der Luft die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure bedinge. Nach der dritten Ansicht, die in genialster Weise von Nöllner[2]) ausgesprochen wurde, verdanken die peruanischen Salpeterlager den stickstoffhaltigen Jodsammlern, den Seetangen, ihren Ursprung, die durch die Meeresströmung nach der peruanischen Bucht getrieben und eine Zone von angeschwemmten Seetangen bildeten, wie sie (nach der Karte von H. Reck) die Salpeterlager in Peru heute darstellen. In der Salpetererde finden sich in der That alle Salze des Meerwassers und alle unorganischen Bestandtheile der Seealgen.

Die Ausbeutung der Caleche geschieht in folgender Weise: Der Barretero oder Mineur durchsinkt die Erde mit Bohrlöchern, die nach unten hin trichterförmig sich erweitern und in dem Liegenden des Salpeterlagers Kammern bilden, die man mit grobem Sprengpulver (1—8 Centner, ja selbst zuweilen 14 Centner) besetzt. Durch die Explosion wird ein Trichter von 15—30 Meter Weite Erdschutt ausgeworfen, aus welchem durch Handscheidung die Caleche von der tauben Erde getrennt und in die Siedeanstalt (*Officina*) transportirt wird, die sich in der Mitte des Grubenfeldes befindet. Hier wird die Caleche ausgelaugt, indem man dieselbe in siebähnlich durchlöcherten eisernen Kästen in Kessel mit siedendem Wasser eintaucht, bis die Caleche erschöpft und die Lauge gesättigt ist. Die Lauge kommt zunächst in Sedimentirkästen, in denen sich die darin suspendirten Unreinigkeiten absetzen, und dann in die Krystallisirbottiche, in denen sich der Roh-

1) Journ. f. prakt. Chemie CII p. 48.
2) Journ. f. prakt. Chemie CII p. 461.

salpeter ausscheidet. 500—600 Ctr. Caleche geben 120—150 Ctr. Krystalle, die in Säcke verpackt durch Maulesel nach Yquique transportirt werden. In Europa wird der Natronsalpeter raffinirt. Bei dem Raffiniren und Aufarbeiten der letzten Lauge krystallisirt Kalisalpeter in reichlicher Menge heraus, welcher nach der Ansicht von Nöllner[1]) erst aus Kaliverbindungen in dem noch vorhandenen Natronsalpeter bei erhöhtem Siedepunkte der Lauge gebildet wird.

Eine aus Lima stammende Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Chilisalpeters enthielt nach einer Analyse von E. Reichardt[2]) in 100 Theilen:

Natron	13,174
Magnesia	1,257
Jod	0,282
Chlor	6,312
Schwefelsäure	1,468
Wasser etc.	79,497
	100,000

Seit einiger Zeit kommt chilenisches Jod (aus Chilisalpeter) im europäischen Handel vor. Der ungereinigte Chilisalpeter stellt eine aus krystallinischen Bruchstücken bestehende, meist bräunlich oder gelblich gefärbte, etwas feuchte Masse dar, indessen kommt dieses Salz auch durch Auflösen in Wasser und Eindampfen der Lösung bis zur Trockne ganz oder halb gereinigt in den Handel.

Bei der Analyse von Chilisalpeter (die indessen einer Rectification bedarf, indem auf die Kalisalze, die in grösserer Menge in jedem Chilisalpeter sich finden, auf die salpetrigsauren Verbindungen und auf die Borate keine Rücksicht genommen ist) fanden:

	Lecanu (aus der Wüste Atacama)	Hayes (von Tarapaca in Peru)	Hofstetter (von Tarapaca in Peru)
Salpetersaures Natron	96,698	64,98	94,291
Chlornatrium	1,302	28,69	1,990
Jodnatrium	—	0,63	—
Schwefelsaures Natron	—	3,00	0,426
Salpetersaure Magnesia	—	—	0,858
Wasser	2,00	—	1,993
Rückstand	—	2,60	0,203

	Anderson. 1.	2.	3.	4.	Völcker. 5.
Salpetersaures Natron	90,34	91,14	94,77	95,68	98,41
Chlornatrium	4,79	4,84	1,48	1,43	0,63
Schwefelsaures Natron	1,59	1,44	0,75	0,39	Spuren
Sand	1,36	0,98	0,66	0,24	0,28
Wasser	1,94	1,60	2,34	2,36	0,68
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1) Polyt. Notizbl. 1867 p. 370.
2) Jahresbericht 1858 p. 126.

Der Chilisalpeter findet sich zuweilen mit Kochsalz und Glaubersalz verfälscht, so fand Stöckardt in Tharandt in einer aus Berlin bezogenen Probe 40,4 Th. Kochsalz, 10,8 Th. Glaubersalz und nur 37,7 Th. salpetersaures Natron. Er lässt sich nicht zur Fabrikation des Schiesspulvers benützen, da er Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dagegen verwendet man ihn zur Darstellung von Sprengpulver, zur Fabrikation der Salpetersäure und seit etwa 15 Jahren in enormen Mengen zu der des Kalisalpeters, welcher in diesem Falle den Namen Conversionssalpeter führt; fernere Anwendungen desselben sind bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure, zum Reinigen des Aetznatrons, zur Darstellung des Chlors, des arsensauren Natrons, zum Einpökeln von Fleisch, zur Glasbereitung, zur Bereitung von Bleioxychlorür (als Bleiweisssurrogat), von Mennige, zur Regeneration des Braunsteins u. s. w. Seit etwa 25 Jahren hat er in Folge seiner günstigen Wirkung auf das Wachsthum der Halmfrüchte eine wichtige Anwendung in der Agricultur als Düngemittel erhalten.

In dem Chilisalpeter befindet sich stets etwas salpetrigsaures Natron, ausserdem sind darin kleine Mengen von Jod in Gestalt von Jodnatrium und jodsaurem Natron enthalten, welches sich in den Mutterlaugen, die man beim Reinigen des Chilisalpeters durch Umkrystallisiren erhält, ansammelt. In neuerer Zeit hat man daraus das Jod zu gewinnen gesucht. Grüneberg erhielt (1853) aus der Mutterlauge von 1000 Ctr. 576 Grm. Jod [1]). Da der krystallisirte Chilisalpeter nur Spuren von Jod enthält, während die Mutterlauge sehr reich daran ist, so hat Jacquelain (1856) [2]) vorgeschlagen, den Chilisalpeter im rohen Zustande, so wie er in Südamerika als Gestein sich findet, nach Europa zu transportiren und hier die Reinigung vorzunehmen. Bei der Analyse eines kleinen Blockes von rohem Chilisalpeter fanden sich in 100 Theilen desselben ungefähr 1,75 Theile Jod (?). E. Reichardt [3]) fand in 100 Th. Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Chilisalpeters 0,282 Th. Jod. Nach L. Krafft [4]) soll 1 Kilogr. Rohsalpeter 0,59 Grm. Jod enthalten. Wie oben bemerkt, stammt nach Nöllner der Jodgehalt des Chilisalpeters aus den jodhaltigen Seetangen, die bei der Bildung des Natronsalpeters in Südamerika eine grosse Rolle spielten.

Folgende Tabelle giebt die Grösse der Ausfuhr an Chilisalpeter aus Südamerika an:

1830	18,700 Ctr.
1840	227,362 „
1850	511,845 „
1860	1,732,160 „

1) Vergl. die Arbeiten von Faure und Grüneberg, Jahresbericht 1855 p. 64.

2) Jahresbericht 1856 p. 73.

3) Jahresbericht 1858 p. 126.

4) Jahresbericht 1860 p. 194.

1865	2,992,000	Ctr.
1867	3,502,000	„
1868	3,845,000	„

§. 23.

Der Kalisalpeter.

Der Kalisalpeter (salpetersaures Kali, prismatischer Salpeter, nitre, salpêtre, azotate de potasse, *salpetre*) KO, NO_5 besteht in reinem Zustande in 100 Th. aus

Kali	46,5
Salpetersäure	53,5

Ob der Kalisalpeter den alten Römern und Griechen bekannt gewesen sei, ist nicht mit Sicherheit zu ermitteln. Was die Griechen Nitron nannten, war vielleicht blos Natron, wie man es jetzt noch an alten Mauern ausgewittert findet. Vermuthlich nahm man es mit jener Benennung eben so wenig genau, als heutzutage mit den Ausdrücken Mauersalpeter und Mauersalz, welches gewiss in den meisten Fällen Kalk- oder Natronsalpeter, zuweilen aber auch Soda oder Bittersalz ist. Die ältesten unbezweifelten Nachrichten vom Kalisalpeter fallen mit denen von der Erfindung des Schiesspulvers zusammen, welche Beckmann[1]) in das dreizehnte Jahrhundert setzt. Die ersten Nachrichten davon kommen bei Albertus Magnus (der 1280 starb) und bei Roger Baco (1278) vor.

Der Salpeter bildet sechsseitige, bisweilen mit sechs Flächen zugespitzte säulenförmige Krystalle, welche häufig hohl sind und einen stechenden, bitterlich salzigen und kühlenden Geschmack besitzen. Sie haben ein specifisches Gewicht von 1,8—2,0, lösen sich in $7^1/_2$ Th. Wasser von 0°, in fast $3^1/_2$ Th. von 18°, in $1^1/_2$ Th. von 45°, in weniger als $^1/_2$ Th. von 90° und in $^2/_5$ Th. von 100°. Die specifischen Gewichte von Lösungen von Salpeter (bei 15° C.) sind nach Gerlach:

Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.
1	1,00641	12	1,07905
2	1,01283	13	1,08596
3	1,01924	14	1,09286
4	1,02566	15	1,09977
5	1,03207	16	1,10701
6	1,03870	17	1,11426
7	1,04534	18	1,12150
8	1,05197	19	1,12875
9	1,05861	20	1,13599
10	1,06524	21	1,14361
11	1,07215		

21,074 Proc. = 1,14417.

1) J. Beckmann, Beiträge zur Geschichte d. Erfindungen, 1805 Bd. V p. 512.

Die Krystalle bleiben an der Luft unverändert; bei etwa 350° schmelzen sie zu einer ölartigen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen und Abgabe von Sauerstoff und salpetriger Säure vollständig zersetzt, so dass nur reines Kali zurückbleibt.

§. 24.

Vorkommen des Salpeters in Ostindien und andern Orten.

Man findet den Salpeter ziemlich häufig fertig gebildet in der Natur; abgesehen von dem Vorkommen desselben im Safte der Zuckerrübe[1]), des Borretsch (Borrago officinalis), der Sonnenblume (Helianthus annuus), des Schöllkrautes (Chelidonium majus), des Tabaks, in der Ackererde, in den meisten Brunnenwässern, findet sich der Salpeter in grösserer Menge in mehreren Gegenden Ostindiens, namentlich am Ganges und auf Ceylon, ausserdem auch in mehreren Theilen Südamerikas (so namentlich zu Tarunga im Staate Ecuador und in Peru und Chile). Hier findet ununterbrochen auf der Erdoberfläche, welche aus einer kalkhaltigen, meist braunrothen Erde besteht, Salpeterbildung und Auswitterung statt. Nach Beendigung der Regenzeit, etwa zu Ende des Monats November, wittert er ungefähr 1 Centim. hoch auf der Erdoberfläche aus. Er wird sodann, und zwar meist im Februar, gesammelt, indem man die Oberfläche der Erde 6 bis 9 Centim. tief abschürft und die mit Salpeter reichlich vermengte Erdmasse auf Haufen zusammenkehrt, um ihn später aus der Erdmasse durch Auflösen und Seihen auszuscheiden und in Krystallen darzustellen. In den Gebieten von Siam und Pegu soll sich gar kein Salpeter auf der Oberfläche der Erde, sondern nur unter derselben in Erdschichten von 4—5 Meter Tiefe vorfinden. Am reichsten sollen die Salpetergruben in Kaschmir sein; hier wird jährlich eine grosse Menge Salpeter gesammelt und nach Patna, einem Haupthandelsplatz von Bengalen, gebracht. Der ostindische Salpeter braucht nicht erst durch Zusatz von Potasche in Kalisalpeter übergeführt zu werden, er ist schon als solcher in der Erde vorhanden.

Bei der Untersuchung der Salpetererde, woraus in Bengalen, im Districte Tirhoot, der Salpeter gewonnen wird, ergaben sich in 100 Theilen:

1) Evrard (Jahresbericht 1863 p. 304) giebt an, man könne Kalisalpeter aus der eingedampften Schlempe der Rübenmelasse durch Krystallisation erhalten. Nach Cordel (Die Stassfurter Kalisalze in der Landwirthschaft 1868 p. 46) enthielt der Zucker einer ungarischen Rübenzuckerfabrik 23,5 Proc. Kalisalpeter. Mit einem glimmenden Span berührt, verzischte dieser Zucker wie Schiesspulver.

Salpetersaures Kali	8,3
Salpetersaurer Kalk	3,7
Wasser	12,0
Kohlensaurer Kalk	35,0
Schwefelsaurer Kalk	0,8
Kochsalz	0,2
Unlösliches	40,0

Die Salpetererde, von den Eingebornen Neong-Mattre (salzige Erde) genannt, laugt man aus, bringt die Lauge in andere Töpfe zur Verdunstung und gewinnt daraus Salpeter in kleinen Krystallen, welcher Ubber genannt wird. Der durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigte Salpeter heisst Calmac.

Das specielle Verfahren bei der Gewinnung des ostindischen Salpeters in Calcutta ist nach H. Grüneberg's[1]) Mittheilungen folgendes: Die zu dieser Fabrikation bestimmte Salpetererde wird in Calcutta am Rande der Wege, an Plätzen, wo sich Ochsen aufhalten, bei älteren Gemäuern etc. ausgegraben und nach den Läuterungsanstalten zusammengefahren. Hier wird dieselbe in Filtern, welche aus Lette gestampft sind und 1,3 Meter Durchmesser bei 1 Meter Höhe haben, ausgelaugt. Die Salpetererde wird zu diesem Behufe in jenen Filtern fest eingetreten, dann mit Wasser eingeweicht und nach Maceration einiger Stunden mit frischem Wasser abgesüsst. Die erhaltene Lauge fliesst in unter den Auslaugegefässen befindliche Bassins, ebenfalls aus Lette gestampft, und wird aus diesen in den Siedekessel übergeführt, um hier bis zur Krystallhaut eingedampft zu werden. Die Krystallisation geht in flachen Gefässen vor sich; die erhaltene, sehr unreine Salzmasse wird den Läuterern (*Refiners*) verkauft. Die Producenten, welche den ersten rohen Salpeter erzeugen, sind sämmtlich Eingeborene und gehören der Volksklasse der Novuahs an; die Refiners sind zum Theil intelligentere Eingeborene, zum Theil Europäer. Einige derselben stellen sich ihren Rohstoff auch selbst dar, und zwar in erheblich grösseren Quantitäten, als die oben genannten kleineren Producenten.

Die Ausbeutung der Salpetererde durch diese Refiners, von denen in Tirhoot die bedeutendsten sind, ist auch eine vollkommenere als diejenige der kleineren Producenten. Tirhoot kauft die Salpetererde in ungeheuren Massen an und lässt dieselbe während der Regenzeit unter Schuppen bringen. Während der heissen Jahreszeit dagegen wird die Masse im Freien aufgekarrt und oft umgesetzt, um der Luft, Wärme und Feuchtigkeit eine möglichst energische Einwirkung zu gestatten. Der Zweck dabei wird der sein, die Kalisilicate zu zerlegen und die an Kalk gebundene Salpetersäure an Kali zu übertragen; man nennt diese Operation die Fermentation. Die Raffinirung des unreinen, sehr rohen Salpeters wird nach bekannten Principien vollführt.

1) Polytechn. Centralblatt 1868 p. 971.

Die Organisation der Salpeterausbeutung ist folgende: Jedes Dorf in dem District Tirhoot hat seine Salpeter erzeugende Stellen, für welche die Eigenthümer der Regierung einen bestimmten jährlichen Betrag zahlen. Die Eigenthümer verpachten diese Stellen an die Novuahs, ebenfalls gegen jährlichen Miethzins, welcher im Verhältniss zur Grösse des Dorfes steht, aber etwa um $^1/_3$ die Summe übersteigt, welche die Eigenthümer der Regierung zahlen. Die Novuahs sind eine sehr arbeitsame Volksklasse. Ihre Hauptbeschäftigung während der sieben heissen Monate ist die Produktion des rohen Salpeters; sie waren und sind noch sehr gedrückt von den Eigenthümern. Als im Jahre 1851 die Nachfrage nach Salpeter sehr gross war, erhöhten jene Eigenthümer den Pachtzins um 100 Proc. und haben seit jener Zeit sich noch nicht entschliessen können, selbst nach Creirung eines Ausfuhrzolles von 2 Rupien per Maund, und nachdem die Nachfrage bedeutend nachgelassen hat, diesen Pachtzins zu ermässigen. Viele der Novuahs gaben darauf die Produktion von Rohsalpeter auf, und diejenigen, welche fortfuhren, fingen an, den Rohsalpeter mit fremden Stoffen zu verfälschen, weil andernfalls der Preis, welchen ihnen die Refiners zahlten (und dieser Preis ist durch den Preis des Calcuttamarktes bestimmt) nicht ausgereicht haben würde, die Kosten der Produktion zu decken. So sind die Refiners wieder abhängig von den ersten Producenten. An eine Erschöpfung des Salpeters ist vorläufig nicht zu denken, da derselbe sich jedes Jahr in der trocknen Jahreszeit von Neuem erzeugt. Die Salpeterbildung wird so lange andauern, als der Kaligehalt der Erde es zulässt. Nach den neuerdings von Palmer[1]) gegebenen Aufklärungen geht die Salpeterbildung in Ostindien nur in der Nähe von Dörfern vor sich.

Im Jahre 1855 wurden aus Ostindien an Salpeter ausgeführt 220,000 Centner, 1860 schon 329,200 Ctr. und 1865 sogar fast 550,000 Ctr.

§. 25.

Von grossem Interesse sind die Salpetergruben auf der Insel Ceylon, welche John Davy[2]) untersucht hat. Es sind natürliche Höhlen, welche nach und nach durch die Salpetergewinnung bedeutend vergrössert wurden. Die Wände bestehen aus Dolomitfelsen, der zugleich Talk und Feldspath enthält. Letzterer liefert das Kali. Die Höhle von Memoora, auf dem nordwestlichen Ufer des grossen Flusses bei Bintenne, nördlich von Hanvelle, von kreisrunder Form, hat 30—35 Meter Breite, 28 Meter Höhe und 60—70 Meter Tiefe. Sie befindet sich in einem mit Wald bewachsenen, etwa 300 Fuss hohen Berge.

1) Monit. scientif. 1868 p. 804.

2) John Davy, Account of the Interior of Ceylon and of the Inhabitants with Travels in that Island. London 1821.

Seit länger als fünfzig Jahren arbeitet man ununterbrochen sechs Monate lang bei trockner Jahreszeit darin fort. Davy schätzt die Ausbeute an Salpeter in dieser Höhle auf ungefähr 120 bis 160 Centner per Jahr. Obgleich sich keine animalischen Ueberreste auf dem Boden der Höhle vorfanden, so lässt sich doch annehmen, dass thierische oder stickstoffhaltige Materie durch Einsickerung des Wassers von oben eingedrungen sein könne. Aus der Analyse der salpeterhaltigen Felsmasse dieser Höhle ergab sich folgender Gehalt:

Salpetersaures Kali	2,4
Salpetersaure Magnesia	0,7
Schwefelsaure Magnesia	0,2
Wasser	9,4
Kohlensaurer Kalk	26,5
Unlösliches	60,8
	100,0

Das Unlösliche bestand aus Feldspath, Quarz, Glimmer und Talk. Die Ausbeutung des salpetersauren Gesteins ist höchst einfach. Man bricht Stücke von der Oberfläche los, zerschlägt dieselben zu einem groblichen Pulver, mengt es mit einer gleichen Menge Holzasche und laugt das Gemisch mit kaltem Wasser aus. Man dampft die erhaltene Lauge in irdenen Gefässen ab, lässt erkalten und krystallisiren. Die erhaltenen Salpeterkrystalle werden von der Mutterlauge gesondert und in den Handel geliefert.

In der Höhle von Boulatwellegode, eine der bedeutendsten auf Ceylon, fand J. Davy unzählige Fledermäuse, deren Excremente sich darin ansammeln.

Interessante Salpeterhöhlen finden sich ferner in Nordamerika im Kalkstein von Kentucky — in einem Sandstein in Bradford-County in Pennsylvanien hat Ellet (1854) wahre Gänge von Kalisalpeter entdeckt —, bei Molfetta in Apulien[1]), im Berge Alcantara unweit Lissabon. In Frankreich findet sich der Salpeter in der Kreide von Roche-Guyon, Angouleme, Rouen, Evrieux und in den Tuffen von Touraine, Anjou, Poitou. Auch in mehreren Gegenden Russlands soll sehr reich-

1) Diese Höhle, Pulo genannt, in Apulien (Neapel) wurde im Jahre 1783 durch den Abt Fortis entdeckt. Ihre Wände bestehen aus Schichten eines dichten Kalksteins und kalksteinähnlichen Tuffsteins. Hier findet man Salpeter theils als schwachen Ueberzug oder Beschlag, theils flockig auf dem blassgelblichgrauen Kalksteine, theils als dünne erdige Rinde. Klaproth fand in 100 Theilen dieser salpeterhaltigen Erde:

Kalisalpeter	43 Th.
Kalksalpeter	25 ,,
Kohlensauren Kalk	30 ,,
Chlorcalcium	2 ,,

Die Pulohöhle ist nicht die einzige in Apulien, man findet eine dieser ganz ähnliche bei Altamatura und bei Gravina.

haltige Salpetererde gefunden werden, insbesondere soll in der Ukraine die Erde auf der Oberfläche ausserordentlich salpeterreich sein.

In Deutschland trifft man den Salpeter in nicht bedeutender Quantität an. Bemerkenswerth ist sein Vorkommen an dem mit Mergellagern wechselnden bunten Sandstein der Gegend von Göttingen, ferner in den Tuffkalkhöhlen des Homberges am Main in der Umgegend von Würzburg. In der Ackerkrume, besonders in der stark gedüngten, nimmt man wol immer den Salpeter wahr, zumal wo sie auf und in der Nähe von Kalkstein liegt.

§. 26.

Vorkommen des Salpeters in Ungarn.

In Ungarn um den Neusiedler See, um Stuhlweissenburg, im Szaboltschen Comitate, um Debreczin, Alibunan u. s. w. findet sich der Salpeter als Auswitterung aus der Erde; es wird die mit Salpeter reichlich gemengte Erde auf Haufen zusammengekehrt, woher der Name Kehrsalpeter gekommen sein mag, oder mittelst eigens hierzu verfertigter Pflüge, an welchen an der Stelle der Pflugschar hinter dem Pflughaupt ein 0,6 Meter langes Messer nach der Quere angebracht ist, 1,5 Centim. tief abgekratzt, diese abgekratzte Erde mittelst eines kleinen Kastens, welcher durch Pferde dem Pfluge nachgezogen wird, auf Haufen gesammelt und, wenn sie vollkommen trocken ist, in die Salpetersiederei gebracht, wo sie ausgelaugt und die Lauge eingesotten wird. Die grössten Salpetersiedereien Ungarns sind zu Nagy-Kallo, Nyiregyháza und bei Debreczin. Ragsky[1]) untersuchte 1852 verschiedene Sorten von ungarischem Salpeterkehrstaub und fand in dem

von Percs	1,07	Proc. Salpeter.
,, Orzso	2,33	,, ,,
,, Keresztur	1,13	,, ,,
,, Patroha	0,56	,, ,,
,, Ibronyi	1,69	,, ,,
,, Temesvár	0,51	,, ,,
,, Monostor Palyi	0,50	,, ,,
,, Nyiregyháza	0,59	,, ,,

Der durchschnittliche Wassergehalt betrug 4 Proc. Da eine Erde von 0,26 Proc. Salpeter als reich gilt, so sind die untersuchten Sorten sämmtlich vorzügliche. Nach Rückert enthalten in Ungarn viele Quellen nicht unbedeutende Mengen gewöhnlichen Salpeters aufgelöst.

1) Ragsky, Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, Jahrg. III Nr. 1 p. 164. Ueber das Vorkommen und die Gewinnung des Salpeters in Ungarn haben neuerdings Szabo und J. Moser (Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt 1850 p. 324 u. 453) Mittheilungen gemacht. Vergl. ferner Compendium der chem. Technologie. Ungarisch-Altenburg 1860 p. 385 und Jahresbericht 1862 p. 267.

Nicht zu verwechseln mit dem Kehrsalpeter ist der Gaysalpeter[1]), der in den Gaysiedereien Ungarns und anderer Kronländer Oesterreichs durch Auslaugen des Salpeters aus der Erde der bewohnten Räume und Stallungen gewonnen wird.

§. 27.

Theorie der Salpeterbildung.

Was die Theorie der Bildung des natürlichen Salpeters betrifft, mit deren Erforschung sich in neuerer Zeit Goppelsröder, Froehde, Zabelin, Meissner, Schönbein, C. Nöllner und Böttger eingehend beschäftigt haben, so kann man annehmen, dass dieselbe unter der Mitwirkung stickstoffhaltiger organischer Substanzen oder durch directes Zusammentreten der Elemente der atmosphärischen Luft mit gewissen Bodenbestandtheilen vor sich gehe. In den meisten Fällen ist es erwiesen, dass die Salpeterbildung auf die erstere Weise eingeleitet wird. Wenn eine thierische Substanz bei Vorhandensein von Feuchtigkeit und gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt, so tritt Fäulniss ein und der organische Theil der Substanz zerfällt nach und nach in die Endprodukte der Fäulniss, in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser. Geht die Zersetzung jedoch bei Gegenwart starker Basen wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia vor sich, so bildet sich zwar auch Ammoniak, der Sauerstoff der Atmosphäre wirkt aber, durch das Vorhandensein des Alkalis veranlasst, oxydirend auf das Ammoniak ein und verwandelt dasselbe in Salpetersäure und Wasser, welche erstere sich mit dem anwesenden Alkali sofort zu salpetersaurem Salze verbindet. Auf die angegebene Weise entsteht salpetersaures Salz in den kalkhaltigen Mauern der Ställe und Latrinen durch das Ammoniak, das sich bei der Fäulniss der Excremente entwickelt; auf gleiche Weise bildet es sich in der mit Stalldünger gedüngten Ackererde, gelangt es in die Brunnen (Sickerbrunnen) grösserer Städte, indem dieselben durch Wasser gespeist werden, welches durch Erdreich sickert, das in der Nähe der Kloaken stets salpeterhaltig ist. Eine fernere Bildung der Salpetersäure durch directes Zusammentreten ihrer Elemente unter Mitwirkung der Elektricität und poröser alkalihaltiger Körper ist beobachtet worden. Poröse Körper haben die Eigenschaft, Gase in grosser Menge in ihren Poren zu condensiren; sind in den porösen Körpern Basen enthalten, so prädisponiren dieselben häufig die Gasarten, sich mit einander zu verbinden. Dies scheint auch in wärmeren Klimaten bei gewissen porösen und alkalihaltigen Thonschichten mit der atmosphärischen Luft der Fall zu sein; die Elemente derselben treten zu Salpeter-

1) Industrie-Statistik der österreich. Monarchie, Wien 1861 p. 78.

säure zusammen, welche mit der Base verbunden als salpetersaures Salz in der heissen Jahreszeit durch Capillarattraction an die Oberfläche kommt und auswittert. Der Ansicht, dass der Sauerstoff und Stickstoff der Luft sich unter Mitwirkung poröser Körper, bei Gegenwart von Wasser und einer starken Base zu Salpetersäure verbinden, und dass thierische und pflanzliche Stoffe zur Bildung der Salpetersäure in der Natur nichts beitragen, huldigten besonders Proust und Longchamp; andere Chemiker wie Regnault, Pelouze und Kuhlmann halten die Mitwirkung thierischer Substanzen zur Bildung der Salpetersäure für nothwendig und schreiben die Entstehung dieser Säure einer Oxydation des Ammoniaks durch den atmosphärischen Stickstoff ($NH_3 + 8\,O = NO_5 + 3\,HO$) zu. Von Wichtigkeit ist das Factum, dass das unter Mitwirkung einer verwesenden thierischen Substanz erzeugte salpetersaure Salz einen grössern Stickstoffgehalt besitzt, als die zur Erzeugung dienenden organischen Substanzen enthalten haben konnten; wahrscheinlich also wird die Salpeterbildung durch Verwesung eingeleitet und mit Hülfe des Stickstoffs oder richtiger des nie fehlenden Ammoniaks der atmosphärischen Luft fortgesetzt. Goppelsröder's ausgezeichnete Untersuchungen[1]) haben gezeigt, dass auch die salpetrige Säure, die in der Luft allenthalben sich findet, mit zu den hauptsächlichsten Quellen der Salpeterbildung zu rechnen ist.

Mag man nun der einen oder der anderen Ansicht sich zuwenden, so ist man doch allgemein über folgende Bedingungen der Salpeterbildung einverstanden:

1) Vorhandensein starker Basen wie Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Natron oder Kali: diese Basen müssen fein zertheilt, der Kalk als Kreide oder als poröser Kalkstein anwesend sein. Auch die Mergelarten, der Bauschutt, die Holzasche etc. enthalten den Kalk in der erforderlichen Form; dagegen sind Marmor, Dolomit, Feldspath etc. der Salpeterbildung ungünstig; 2) Gegenwart von Feuchtigkeit in derselben Menge etwa wie in der Ackererde; 3) eine Temperatur von 15 bis 20°; bei 0° findet die Salpeterbildung gar nicht statt; 4) Zutritt der atmosphärischen Luft. Das Licht soll auf die Salpeterbildung günstig einwirken, indessen fehlt es in dieser Hinsicht an zuverlässigen Beobachtungen. Für die gemässigten Klimate scheint

5) auch die Gegenwart von verwesenden thierischen und pflanzlichen Körpern zur Salpeterbildung oder mindestens zur Einleitung derselben erforderlich zu sein.

Wenn die Parteigänger für die Theorie der Nichtmitwirkung thierischer Stoffe bei der Salpeterbildung zu Gunsten ihrer Meinung anführen, dass salpetersaure Salze sich an Orten vorfinden, an denen weder vegetabilische, noch animalische Substanzen vorhanden und die nie dem

1) Jahresbericht 1862 p. 266.

Einflusse thierischer Ausdünstungen ausgesetzt sind, so darf man hierbei nicht übersehen, dass das Vorkommen des Salpeters an einem bestimmten Orte — wie es in Ostindien häufig der Fall ist [1] — die Folge eines längst abgeschlossenen Processes sein kann und sein Vorkommen und seine Bildung nur darum räthselhaft erscheint, weil die Bedingungen der Bildung längst nicht mehr erkennbar sind. Vergesse man ferner nicht, dass viele Gebirge, z. B. der Muschelkalk, die Kreide etc., voll von Thierüberresten oder von stickstoffhaltigen Produkten der trocknen Destillation derselben sind. Die Beobachtung der Bedingungen, unter welchen der natürliche Salpeter sich findet, ist für die Theorie der Salpeterbildung besonders lehrreich. Diese so überaus wichtige Salpetersorte kommt unter sehr verschiedenen Verhältnissen vor, welche jedoch sämmtlich die Mitwirkung organischer Substanzen erkennen lassen; er bedeckt den Boden mit Efflorescenzen, die gleich einer Vegetation üppig emporwuchern. Wird der Salpeter durch Abkehren entfernt, so währt es nicht lange und es sind neue Ausblühungen da, die der Ernte harren. So gewinnt man den Salpeter aus dem durch die Ueberschwemmungen des Ganges abgelagerten Schlamme, so erhält man in Spanien den Kalisalpeter durch Auslaugen des Ackerbodens, welcher demnach nach Belieben als Salpeterplantage oder als Weizenfeld benutzt wird. In den natürlichen Salpeterbildungsstätten bildet sich der Salpeter unter sehr verschiedenen Bedingungen, er entsteht in der Ackererde im intensiven Sonnenlicht so gut als im Schatten des Waldbodens und der Dunkelheit der Höhlen; in allen Fällen muss aber eine Bedingung erfüllt sein, nämlich das Vorhandensein organischer Stoffe, des Humus, welcher durch seine langsame Verbrennung die Salpeterbildung einleitet. Trockene Luft, regenarme oder regenlose Gegend, sind die unerlässlichen Bedingungen nicht nur zur Bildung, sondern auch zur Conservation des Salpeters. Eine andere, aber vom Klima unabhängige Bedingung ist das Vorhandensein von verwittertem krystallinischen Gestein, das Feldspath als Gemengtheil enthält. Aus dem Kali dieses Gesteins bildet sich nun der Kalisalpeter, der in Folge seiner mangelnden Hygroskopicität durch Capillarität an die Oberfläche gelangt und durch die erwähnten Ausblühungen sich kund giebt. Alle bis jetzt bekannten natürlichen Salpeterbildungsstätten sind mit dem feldspathigen Element versehen, auch die von Tacunga, deren Boden aus Trachyten und Tuff entstanden ist, die unter den vulkanischen Gesteinen des Staates Ecuador vorherrschen. Zwischen der Fruchtbarkeit und der Salpeterbildung eines Erdreichs findet ein thatsächlicher Zusammenhang statt. Dies gilt ebenso gut für Südamerika wie die salpeterhaltigen Felder Spaniens, die nach Belieben des Cultivators Salpeter oder Weizen liefern, wie für die Ufer des Ganges, welche Kehrsalpeter geben

1) Vergl. Palmer, Monit. scientif. 1868 p. 804.

neben den üppigsten Tabak-, Mais- und Indigpflanzungen. Der Ursprung der Salpetersäure ist wol in diesem Falle in der langsamen Verbrennung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen zu suchen, die in dem Humus enthalten sind, und nicht in der Salpetersäure der Luft, in welcher bekanntlich durch Elektricität und durch die geheimnissvolle Rolle des Ozons sich auch immense Mengen von Salpetersäure und salpetriger Säure bilden. Wie die Arbeiten von Goppelsröder und von R. Böttger gezeigt haben, findet sich in den natürlich vorkommenden Salpetersorten meist etwas salpetrige Säure. Auch der Ursprung des Chilisalpeters (vergl. Seite 66) ist nach C. Nöllner in dem Stickstoff der Seealgen zu suchen.

§. 28.

Die Erzeugung von Salpeter in den Salpeterplantagen[1]).

In Ländern, in welchen der Salpeter auswittert, ist die Gewinnung desselben sehr einfach; man laugt die salpeterhaltige Erde (Gayerde, Gaysalpeter, Kehrsalpeter, nitre de boussage) mit Wasser, oft unter Zusatz von Potasche, aus, um den in der Erde enthaltenen salpetersauren Kalk zu zersetzen, verdampft die Lauge und bringt dieselbe zur Krystallisation. Den Salpeterbildungsprocess der Natur ahmte man nun lange Zeit hindurch in den Salpeterplantagen (salpetrière, nitrière) künstlich nach, in denen man alle Bedingungen, welche die Salpeterbildung begünstigen, zu erfüllen suchte. Seitdem der meiste Salpeter, dessen die Industrie bedarf, durch Raffiniren des indischen Salpeters und aus dem Natronsalpeter dargestellt wird, haben die Salpeterplantagen für Centraleuropa nur noch historisches Interesse.

In mehreren Staaten bestand bis auf die jüngste Zeit das Recht der Salpetergräberei[2]), kraft dessen die Berechtigten überall auf den Besitzungen der Einwohner des Landes da, wo sie salpeterhaltige Erde vermuthen, nachgraben dürfen, oder es waren von Seiten des Staats Contracte mit Privaten zur Lieferung des Bedarfes abgeschlossen, oder es waren und sind die Grundeigenthümer verpflichtet, jährlich zu bestimmten Preisen ein gewisses Quantum von Salpeter zu liefern.

Man unterscheidet bei den Salpeterplantagen zwei Haupteinrichtungen, nämlich die bedeckten Anlagen (nitrières couvertes), in

1) Die ältere Literatur über die Fabrikation von Plantagensalpeter ist vollständig zusammengestellt in Hermbstädt, Grundriss der Technologie, Berlin 1839 II. Abtheil. p. 380.

2) Vergl. K. H. Rau, Grundsätze der Finanzwissenschaft, 1855 I. Abtheil. p. 247 u. 249 (§. 190 u. 191).

Schweden üblich, und die Salpetermauern unter freiem Himmel (nitrières à air libre), welche man in Preussen vorzog.

Als Materialien wählt man Erde mit starken Basen, namentlich kohlensaurem Kalk, wie Mergel, Bauschutt, Holz-, Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlenasche, Staub und Koth von Chausseen, Schlamm aus Stuben, Ställen, Städten, Schlamm aus Teichen und Schleussen, Kalkrückstände aus Soda-, Gas-, Papierfabriken, Bleichereien, Aescher und Kalk von Seifensiedern etc., und als Stickstofflieferer: düngerhaltige Materialien oder Dünger selbst, thierische Abfälle, wie Fleisch, Sehnen, Häute, Blut aller Art aus den Schlachthäusern und Wasenmeistereien, Rückstände aus chemischen Fabriken, aus Gerbereien und Leimfabriken, von wollenen Lumpen aus Tuchfabriken; am geeignetsten sind die thierischen Substanzen, daher schichtet man auch nicht selten die frischen thierischen Abfälle mit Vegetabilien, namentlich mit solchen, welche, wie Kartoffelkraut, Runkelrübenblätter, Bilsenkraut, Nesseln, Sonnenblumen, Borretsch etc., Salpeter enthalten, und begiesst die Haufen von Zeit zu Zeit mit Jauche oder Gülle. Die Principien, welche man bei der zweckmässigsten Mischung der Erde zur Salpeterbildung zu befolgen hat, sind dieselben, welche in der neueren Zeit die Agriculturchemie zur Herstellung des Compostes aufgestellt hat.

Aus der präparirten Erde, Muttererde, welche man mit Stroh oder mit Reisig durchflicht, um der Luft möglichst allseitig Zutritt zu gestatten, bildet man auf einem geneigten, festgeschlagenen Lehmboden Haufen von 2 — $2^1/_3$ Meter Höhe von der Form einer abgestutzten Pyramide. Man kann auch in besonderen Haufen (Faulhaufen) die Fäulniss der thierischen Substanzen einleiten und die so erhaltene Masse mit der übrigen Erde mischen. Die Abstumpfungsfläche der Pyramide erhält eine convexe Gestalt, jedoch so, dass ringsum ein kleiner Kanal bleibt, damit die Jauche, womit die Haufen von Zeit zu Zeit begossen werden, so viel als möglich an der Oberfläche derselben herabrinne. Nach etwa dreijährigem Liegen, in welcher Zeit die Haufen nie ganz austrocknen dürfen, sind dieselben mit einer Auswitterung von salpetersauren Salzen bedeckt. Wenn 1000 Kubikzoll der Erde bei angestellter Probe etwa 72 Gramm Salpeter geben, so nennt man sie reif, d. h. sie ist zum Auslaugen geeignet. Wenn die Salpetererde der Reife sich nähert, lässt man die Haufen austrocknen; es bildet sich dann an der Oberfläche eine zwei bis drei Zoll dicke Rinde, welche reicher ist an salpetersauren Salzen als die andere Masse, da sich durch Capillarwirkung die Lauge an die Oberfläche zieht und dort ihr Wasser verliert. Diese Kruste wird so oft abgekratzt, bis der Kern des Haufens der Luft zu wenig Oberfläche darbietet, wo er dann mit bereits ausgelaugter Erde umkränzt oder ganz abgetragen und neu aufgebaut wird.

§. 29.

In einigen Theilen des jetzigen norddeutschen Bundes, wo, wie oben bemerkt, jetzt wenig oder gar keine künstliche Salpetererzeugung mehr stattfindet, bauete man ehedem Mauern (Salpetermauern, Salpeterwände), in denen man die Salpeterbildung vor sich gehen liess. In der Mark Brandenburg verfuhr man auf folgende Weise: Es wurde im Herbste eine mergelartige oder auch eine mit Kalk gemengte Thonerde mit $^1/_2$ Theil Kuh-, Schaf- oder Pferdemist und $^1/_4$ Theil Holzasche gemengt, das Gemenge mit Jauche begossen, mit Stroh zu einem steifen Mörtel zusammengeknetet und sodann aus der mörtelähnlichen Masse Mauern aufgeführt, welche etwa 6,6 Meter lang, 2 Meter hoch und unten 1, oben 0,6 Meter dick waren und der Länge nach von Süden nach Norden liefen. Der Kopf einer jeden Mauer war mit einem Strohdache, die Mauer selbst auf der der Windseite entgegengesetzten Seite mit treppenartigen Absätzen versehen, auf denen sich Rinnen zum Begiessen und Abfliessen befanden. Während man die Mauer aufführte, legte man 6 Centimeter dicke Stöcke ein und zog dieselben später, wenn ein Stück Mauer aufgeführt war, wieder heraus, so dass hierdurch in der Mauer Luftcanäle sich bildeten. Die Salpeterbildung war, wenn die Mauer mit der genügenden Feuchtigkeit versehen wurde, schon nach einem Jahre so weit vorgeschritten, dass der Salpeter daraus gewonnen werden konnte. An der Windseite der Mauern, wo die Verdunstung am stärksten ist, sammeln sich die Salze vorzugsweise an. Die reife Erde wird unter luftigen Schuppen aufbewahrt, von Zeit zu Zeit befeuchtet und umgeschaufelt, wobei sich ihr Gehalt noch etwas erhöht.

Es wird nun von der Windseite der Mauern die Salpetererde abgekratzt und auf der entgegengesetzten Seite so viel präparirte Erde zugelegt, als weggenommen wurde. Hierdurch rücken die Haufen, ohne ihre relative Stellung zu ändern, zurück, und man stört die Salpeterbildung nicht durch oftmaliges Abtragen derselben, was deshalb von Vortheil ist, weil die Salpeterbildung anfangs immer weit langsamer vorschreitet, als wenn sie bereits eingeleitet ist.

§. 30.

In der Schweiz[1]) gewinnt man (nach der von Behrens gegebenen Schilderung) in mehreren Cantonen, so im Canton Appenzell, den Salpeter in den Ställen, welche in der Regel an Bergabhängen liegen, so dass bloss der Eingang zu ebener Erde ist, während der gegenüberliegende Theil des Gebäudes einige Fuss höher ist als der Boden und auf Pfählen ruht. Auf diese Weise ist der gedielte Boden des Stal-

1) Jahresbericht 1856 p. 88.

les vom Erdboden durch eine Luftschicht getrennt. Unter dem Stalle wird eine Grube von 0,6 — 1,0 Meter Tiefe gegraben; diese Grube füllt man mit einer porösen Erde, welche den erforderlichen Kalkgehalt hat, und tritt dieselbe fest. Diese Erde absorbirt den Harn der Thiere. Nach 2 — 3 Jahren nehmen die Salpetersieder in den leerstehenden Sommerstallungen die Bodenbretter ab, entfernen die Salpetererde aus der Grube und laugen dieselbe mit Wasser aus. Die Lauge wird in einer Hütte, in welcher ein Kessel in einem in die Erde gegrabenen Herde eingesenkt ist, versotten. Die ausgelaugte Erde kommt in die Ställe zurück. Es lohnt sich erst nach sieben Jahren, aus demselben Stall wieder Salpeter zu gewinnen. Ein einziger Stall soll 50 bis 200 Pfd. Rohsalpeter liefern, nach anderen Angaben kann sich der Ertrag bei einem Stalle auf 10 Centner belaufen. Die Lauge wird mit Asche und Aetzkalk versetzt, vom Bodensatze abgegossen, in der Siedehütte eingedampft und der Krystallisation überlassen. Man lässt die Krystalle in Körben abtropfen, verpackt sie in Säcke und versendet sie an die Raffiniranstalten der Pulvermühlen. Ein Mann nebst zwei Knaben fabricirt in der guten Jahreszeit wöchentlich 1 Centner Salpeter, welchen man durchschnittlich mit 45 Franken bezahlt. Die feuchten braungefärbten Krystalle von Rohsalpeter enthalten durchschnittlich

90	Th.	reinen Salpeter,
2,5	„	salpetersauren Kalk,
7	„	Feuchtigkeit,

welche letztere sich zum grössten Theile in dem hohlen Raume der Krystalle befindet.

Die Salpeterplantage zu Longpont in Frankreich befindet sich in einem verlassenen Steinbruche, aus welchem man ehedem die Steine zum Erbauen der Kirche der ehemaligen Abtei Longpont nahm. Auf den Grund des feuchten Steinbruches schichtet man Erde und Dünger abwechselnd in je 15 Centimeter starken Lagen und bedeckt den Haufen zuletzt mit einer Erdschicht. Auf diesen Haufen leitet man die Jauche aus den benachbarten Ställen. Nach etwa zwei Jahren ist der Haufen in eine gleichförmige Masse verwandelt: man bringt ihn dann dem Eingange des Steinbruches zu und lässt ihn dort noch zwei Jahre liegen, während welcher er von Zeit zu Zeit umgestochen wird. Der Dünger von 25 Thieren (Eseln, Mauleseln und Kühen) liefert gegen 10—12 Ctr. Salpeter. Zur Zeit der ersten französischen Revolution empfahl Thouvenel Salpeteranlagen in Schäfereien, weil sich diese Anlagen mit der agronomischen Arbeit in Frankreich in Einklang bringen liessen. Eben so wie zu Longpont zerfällt der Process der Salpeterbildung in zwei Phasen; die erste (die Zeit der Vorbereitung) umfasst die der Umbildung der organischen Masse in Humus; die zweite, während welcher die eigentliche Salpeterbildung vor sich geht, ist die Zeit der Bearbeitung der Erde. Die Vorbereitung der Erde

besteht einfach in einem einjährigen Liegen in den Schäfereien. Man lässt die Schafe vier Monate lang in dem Stalle, dessen Grund einen Fuss tief ausgegraben worden ist, und lässt es nicht an der erforderlichen Streu fehlen. Nach Ablauf dieser Zeit entfernt man den Dünger, gräbt die Erde um und bringt wieder frische, etwas feuchte Erde darauf, welche 8—9 Zoll hoch gelegt wird. Diese Arbeit wird einigemal wiederholt. Nachdem die Erde auf diese Weise hinreichend mit Düngerbestandtheilen imprägnirt ist, bringt man dieselbe in drei Fuss hohen Schichten unter einen Schuppen, hält sie durch aufgegossene Gülle feucht und arbeitet die Haufen von Zeit zu Zeit um. Nach zwei Jahren ist die Erde zum Auslaugen reif. Da in neuerer Zeit in der Landwirthschaft die Erdstreu immer allgemeiner wird, so möchte das Verfahren Thouvenel's, nach welchem Salpeter als landwirthschaftliches Nebenprodukt gewonnen werden kann, alle Beachtung verdienen, und zwar eine um so grössere, als der reifen Erde durch das Auslaugen nur salpetersaurer Kalk, aber weder Kali, noch Phosphorsäure entzogen wird, und deshalb die ausgelaugte Erde als Düngemittel nichts verloren hat. In Schweden, wo jeder Grundbesitzer zur Lieferung von Salpeter an die Behörde als Steuer verpflichtet ist, sind die salpeterbildenden Materialien in hölzerne Kästen oder Schuppen eingetragen, werden darin von Zeit zu Zeit mit Rindsharn übergossen und umgeschaufelt. Nach 2—3 Jahren ist die Erde reif.

§. 31.

Aus der Salpetererde wird der Kalisalpeter auf folgende Weise dargestellt:

a) die Erde wird mit Wasser ausgelaugt (Darstellung der Rohlauge);

b) die Lauge (Rohlauge) wird gebrochen, d. h. sie wird mit der Lösung eines Kalisalzes zusammengebracht, um den vorhandenen salpetersauren Kalk und die salpetersaure Magnesia in Kalisalpeter zu verwandeln (Brechen der Rohlauge);

c) die gebrochene Lauge wird abgedampft, um den Salpeter (Rohsalpeter) krystallisirt zu erhalten;

d) der Rohsalpeter wird geläutert oder raffinirt.

a) *Darstellung der Rohlauge.* Die siedewürdige Erde wird mit Wasser ausgelaugt, um die in Wasser löslichen Bestandtheile von den unlöslichen zu trennen. Hierbei ist das Auslaugen mit der geringsten Menge Wasser vorzunehmen, um später bei der Verdampfung an Brennmaterial zu sparen. Laugen von 12—14 Proc. Gehalt sind siedewürdig. Das beim Auslaugen angewendete Verfahren ist das folgende [1]:

1) Nach der Anweisung des Comité consultatif des poudres et salpêtres, Paris 1820.

Angenommen, man habe 4 Centner Salpetererde, welche 4 Procent oder 16 Pfund Salpeter enthält, in einen mit Hahn versehenen Bottich gebracht und 100 Liter Wasser dazu gegeben, welche Quantität gerade genügt, um die Erde mit Flüssigkeit zu tränken. Nach etwa 12 Stunden lässt man die Lauge abfliessen, deren Menge 50 Liter beträgt; die andere Hälfte der Flüssigkeit wird von der Erde zurückgehalten. Man giesst nun auf die Erde abermals 50 Liter Wasser und lässt nach einigen Stunden die Lauge (50 Liter) ablaufen, welche den vierten Theil des ursprünglich in der Erde vorhandenen Salpeters enthält. Ein nochmaliges Auslaugen entfernt $^1/_8$ und ein viertes $^1/_{16}$ Salpeter aus der Erde. Durch diese wiederholten Auslaugungen hat man folgendes Resultat erzielt:

Angewendetes Wasser.	Erhaltene Salpeterlösung.
1. Auslaugung 100 Liter.	50 Liter enthaltend 8 Pfund Salpeter.
2. „ 50 „	50 „ „ 4 „ „
3. „ 50 „	50 „ „ 2 „ „
4. „ 50 „	50 „ „ 1 „ „
Rückstand 50 Liter + 0,5 Kilogr. Salpeter.	200 Liter enthaltend 15 Pfd. Salpeter.

Der Verlust beträgt demnach hierbei nur 1 Pfund oder 6,25 Proc. des ursprünglich vorhandenen Salpeters. Ein gleich günstiges Resultat wäre niemals durch eine einzige Auslaugung zu erzielen, selbst wenn man grössere Mengen Wasser anwenden wollte. Durch dieses Auslaugeverfahren wird beträchtlich an Brennstoff gespart, so dass sich der Verbrauch davon, mit dem der ehedem gebräuchlichen Auslaugungsmethode verglichen, wie 10 : 35 verhält. Der Brennmaterialverbrauch wird noch beträchtlich verringert, wenn man die beim Auslaugen erhaltenen ersten 100 Liter auf eine neue Quantität Salpetererde giesst, welche ebenfalls 16 Pfund Salpeter enthält, und davon nach einiger Zeit 50 Liter abfliessen lässt. Da die in dem Bottich vorhandene Menge Salpeter 28 Pfund (nämlich 16 + 8 + 4 = 28) beträgt, so werden sich 14 Pfund in der abgelaufenen Lösung befinden. Um diese 14 Pfd. Salpeter zu erhalten, braucht man nur 50 Liter Wasser zu verdampfen, während man nach dem obigen Beispiele auf 15 Pfd. Salpeter 200 Liter Wasser zu verdampfen hatte, wodurch abermals an 75 Proc. an Brennmaterial gewonnen wird.

Aus Vorstehendem ergiebt sich nun der bei einer derartigen Auslaugung zu befolgende Gang. Bezeichnet man die drei Bottiche, von denen ein jeder 16 Pfund Salpeter enthält, mit A, B und C, so hat man:

Reihenfolge der Auslaugung	Bottich A.
1. Auslaugung mit 100 Liter Wasser giebt	50 Liter mit 8 Pfd.
2. ,, ,, 50 ,, ,, ,,	50 ,, ,, 4 ,,
3. ,, ,, 50 ,, ,, ,,	50 ,, ,, 2 ,,
4. ,, ,, 50 ,, ,, ,,	50 ,, ,, 1 ,,

Bottich B.				Bottich C.				
50	Liter mit	14	Pfd.	50	Liter	mit	$14^1/_4$	Pfd. Salpeter
50	,, ,,	8	,,	50	,,	,,	$8^1/_4$	,, ,,
50	,, ,,	$4^1/_2$	,,	50	,,	,,	$4^{11}/_{16}$	,, ,,
50	,, ,,	$2^1/_4$	,,	50	,,	,,	$2^5/_{16}$	,, ,,
50	,, ,,	$1^1/_8$	,,	50	,,	,,	$2^1/_8$	,, ,,

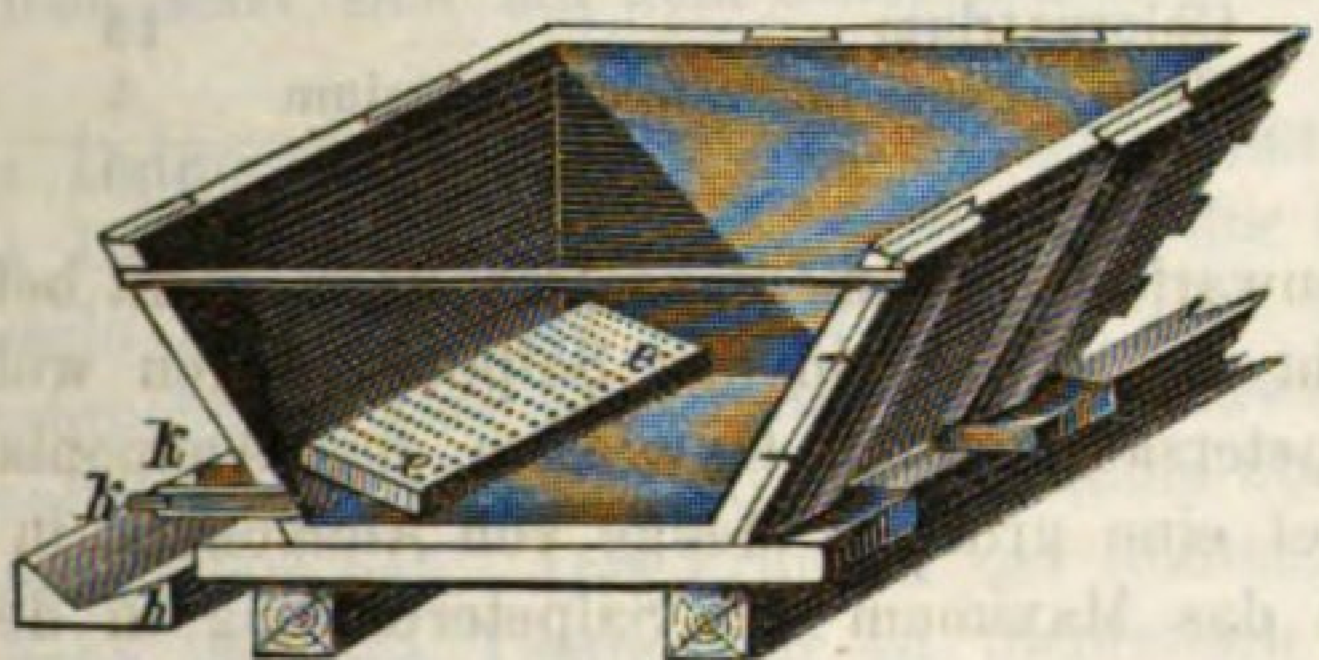
Der Bottich B wird anfangs mit den beiden ersten Laugen von A ausgelaugt. Jene enthalten nach ihrer Vereinigung 6 Proc. Salpeter, welcher sich, indem sie aus dem Bottich B gegossen werden, auf 14 Proc. steigert, in welchem Zustande die abgezogenen 50 Liter siedewürdig sind. 50 Liter Lauge von 14 Proc. Gehalt bleiben in der Erde zurück, zu welchen man wieder 50 Liter von 2 Proc. giebt, welche von der dritten Auslaugung des Bottichs A herrühren: davon erhält man 50 Liter Lauge von 8 Procent. Giesst man endlich die 50 Liter der letzten Auslaugung von 1 Procent Gehalt auf B, so erhält man eine Lauge von $4^1/_2$ Proc. Die Erde in A ist nun als erschöpft zu betrachten, in B sind dagegen noch 2 Auslaugungen erforderlich. Was in dem Bottich C vorgeht, bedarf nach dem Vorhergehenden keiner weiteren Erläuterung.

Für eine jährliche Fabrikation von 240—300 Centnern Salpeter braucht man 36 Auslaugebottiche, welche in drei Reihen, jede zu zwölf Fässern, auf einem etwas erhöhten Balkengerüste stehen. Unterhalb einer jeden Reihe und zwar längs derselben führen Rinnen die aus den Bottichen abfliessende Rohlauge in ein am Ende der Reihe befindliches Reservoir. Oberhalb jeder Reihe führt eine mit Löchern versehene Rinne das Wasser auf die Bottiche. Damit die Salpetererde vollständig ausgelaugt werde, muss dieselbe vorher fein zertheilt werden; dies geschieht dadurch, dass man die Erde mit Hülfe mit grossen Nägeln versehener Schlägel zerschlägt und die Masse durch einen Durchschlag wirft, um die groben Theile von den feineren zu sondern. Sind die Bottiche mit der zerkleinerten Salpetererde beschickt, so lässt man Wasser darüber laufen und zwar dem Volumen nach etwa die Hälfte von der Erde. Damit aller Salpeter Zeit habe, sich vollständig zu lösen, lässt man den Hahn eines jeden Bottichs 9 — 10 Stunden lang geschlossen. Die später erhaltenen schwächeren Laugen werden zum Auslaugen neu beschickter Fässer angewendet und nur die ersten von 10—12 Proc. Gehalt abgedampft. In den französischen Salpetersiedereien unterscheidet man 1) Siedelauge (eaux de cuite), von 10—14 Proc. Gehalt, 2) starke Lauge (eaux fortes) von 4 Procent, 3) schwache Lauge (eaux faibles, eaux de lessivage) von 1—2 Proc. Gehalt. Die Laugen von Salpetererde, welche bereits zweimal ausgelaugt worden, nennt man Waschwasser (eaux de lavage).

Noch vortheilhafter und bequemer geschieht das Auslaugen in eichenen Kästen von der Form eines Mühlenrumpfes oder einer Backmulde, welche oben eine Länge von 5—$5^1/_3$ Meter, eine Höhe von 1 Meter, eine Breite von 2,1 Meter und unten von 1,5 Meter haben.

Fig. 10 zeigt den Durchschnitt eines solchen Kastens. *e e* ist ein siebähnlich durchlöchertes Brett, über welches Stroh oder Weidengeflecht

Fig. 10.



gebreitet wird, damit die Löcher sich nicht verstopfen; *k k* sind die Zapfen für die Abflussöffnungen, deren jeder Kasten vier besitzt, *h* die Rinne, welche aus den Kästen die Lauge in ein gemeinschaftliches Reservoir führt. Diese Kästen nehmen weniger Raum ein, erfordern weit weniger Reparatur und sind leichter zu füllen und auszuleeren als die Fässer. Beim Beginn des Auslaugens giesst man auf die Erde so viel Wasser, dass dasselbe, nachdem es die Erdmasse vollständig durchdrungen hat, noch etwa 30 Centimenter hoch darüber steht. Das Wasser bleibt 24 Stunden lang auf der Erde stehen, wobei die Abflussöffnungen verschlossen bleiben. Nach Ablauf dieser Zeit lässt man es in die Reservoirs laufen. Darauf verschliesst man die Oeffnungen und giesst aufs Neue Wasser auf, was so oft wiederholt wird, bis die abfliessende Lauge nur noch 0,5 Proc. Gehalt zeigt. Hat die von der ersten Auslaugung erhaltene Lauge einen geringeren Gehalt als 10 Procent, so lässt man sie durch einen zweiten Kasten gehen u. s. w. Dem Uebelstande, dass diese Kästen schwer wasserdicht zu machen sind, kann man dadurch abhelfen, dass man die Aussenseite mit Lehm umgiebt.

§. 32.

b) *Brechen der Rohlauge.* Die Rohlauge (in Oesterreich Grundwasser genannt) enthält salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia, salpetersaures Kali und Natron, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium, Ammoniaksalze und vegetabilische und thierische Substanzen. Reinhard fand in 100 Theilen zur Trockne verdampfter Rohlauge aus Salpetererde, zu deren Bereitung ein dolomitischer Kalkstein verwendet worden war:

Salpetersauren Kalk	81,3
Salpetersaure Magnesia	5,6
Salpetersaures Kali	0,8
Salpetersaures Ammoniak	3,3
Chlorcalcium und Chlormagnesium	1,5
Organische Stoffe und Wasser	7,5

Die aus den Laugen des Pariser Gypsschuttes durch Verdampfen dargestellten Salze enthielten nach Thénard:

Salpetersaures Kali und Chlorcalcium	10
Salpetersauren Kalk und Magnesia	70
Chlornatrium	15
Chlorcalcium und Chlormagnesium	5
	100

Die Gegenwart des Ammoniaksalzes kann nicht befremden, wenn man in Betracht zieht, dass in den Salpeteranlagen wohl der grösste Theil der Salpetersäure durch Oxydation des Ammoniaks entstanden ist, doch deutet eine grössere Menge von Ammoniak in der Rohlauge stets an, dass das Maximum der Salpeterbildung in der Salpetererde noch nicht erreicht war, oder dass es in der Erde an dem zur Salpetererzeugung erforderlichen Kalk oder überhaupt Basen mangelte. Das Kali findet sich in der Rohlauge immer nur in geringer Menge und zwar immer in kleinerer Quantität, als sie nach dem Kaligehalte der Salpetererde sein sollte. Dieser Umstand findet in den Beobachtungen Way's und v. Liebig's, dass eine Erde, welche grössere Mengen von Thon enthält, wie es bei der Salpetererde immer der Fall ist, aus Kalisalzen das Kali mechanisch aufnimmt und dafür eine äquivalente Menge Kalksalz in Freiheit setzt, seine Erklärung.

Um die salpetersauren Salze der alkalischen Erden, welche sich in der Rohlauge vorfinden, in Kalisalpeter überzuführen, wird die Rohlauge gebrochen, d. h. es wird die Rohlauge mit einer Auflösung von 1 Theil Potasche in 2 Th. Wasser versetzt:

Salpetersaurer Kalk CaO, NO_5		Kalisalpeter $2\ KO, NO_5$
Salpetersaure Magnesia MgO, NO_5	geben	Kohlensauren Kalk CaO, CO_2
Potasche $2\ KO, CO_2$		Kohlensaure Magnesia MgO, CO_2.

Zu gleicher Zeit werden auch die Chlorüre des Calciums und Magnesiums zersetzt und in Chlorkalium und kohlensauren Kalk und Magnesia zerlegt. Von der Potaschenlösung wird so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag in der Flüssigkeit sich bildet. Um einen Maassstab für die Quantität der zuzusetzenden Potaschenlösung zu haben, macht man mit etwa $^1/_2$ Liter der Rohlauge eine vorläufige Probe, welche Menge Potaschenlösung zugesetzt werden muss, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

Zuweilen wendet man zum Brechen der Rohlauge auch schwefelsaures Kali anstatt der Potasche an. Die Anwendung des schwefelsauren Kalis verlangt zuerst eine Zersetzung der Magnesiasalze der Rohlauge durch Kalkmilch und nachheriges Abdampfen; auf Zusatz von schwefelsaurem Kali scheidet sich sodann schwefelsaurer Kalk aus ($CaO, NO_5 + KO, SO_3 = KO, NO_5 + CaO, SO_3$). Auch bei der Anwendung von Chlorkalium zum Brechen der Lauge entfernt man

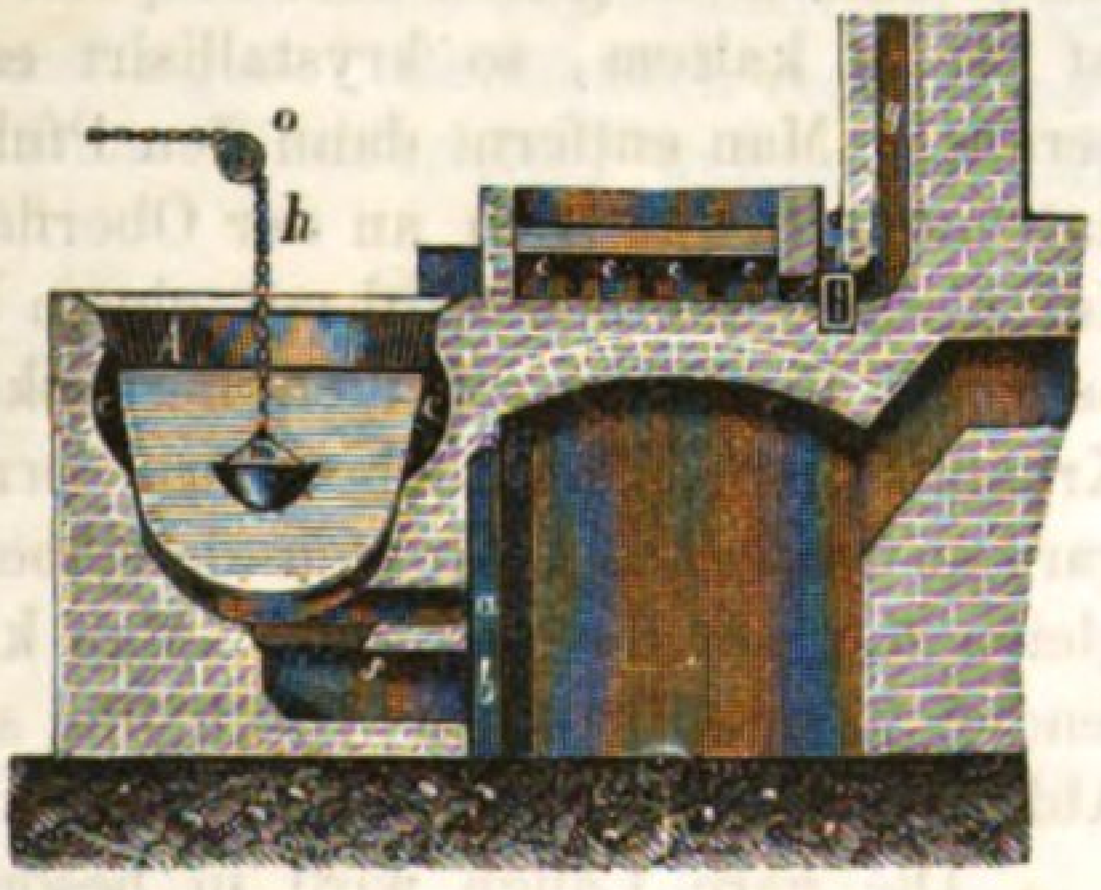
zuerst die Magnesiasalze mittelst Kalkmilch. Hierauf setzt man zu der decantirten Flüssigkeit die erforderliche Quantität eines Gemenges von Chlorkalium und Glaubersalz nach gleichen Aequivalenten. Hierdurch wird der Kalk als Gyps niedergeschlagen; das entstandene salpetersaure Natron setzt sich mit dem Chlorkalium zu Kalisalpeter und Kochsalz um.

Nach der Debrecziner Fabrikationsmethode nimmt man (nach J. Szabó)[1]) das Brechen mit Holzaschenlauge vor; die Lauge wird in kupfernen Kesseln bis fast zum Sieden erhitzt und dann mit der Aschenlauge gebrochen. Das gebrochene trübe Grundwasser wird jetzt in einen Laugenbehälter gepumpt und dort der Ruhe überlassen, bis es sich vollkommen geklärt hat. Das Erhitzen der Rohlauge bis auf eine dem Kochen nahe liegende Temperatur ist theoretisch völlig gerechtfertigt, denn einmal ist es unzweifelhaft, dass in erhitzten Lösungen alle chemischen Vorgänge schneller und energischer stattfinden, das andere Mal darf nicht vergessen werden, dass in der kalten Rohlauge stets eine gewisse Menge Kohlensäure sich findet, welche die Lösung einer entsprechenden Menge kohlensaurer Erden vermittelt, welche demnach erst bei dem später stattfindenden Versieden unlöslich ausgeschieden werden, während doch jede nachfolgende Operation um so besser von Statten gehen muss, je mehr Verunreinigungen durch die vorhergehende Operation abgeschieden wurden.

§. 33.

c) *Versieden der Rohlauge.* Die von dem aus kohlensauren Erden bestehenden Absatz klar abgegossene Rohlauge besteht aus einer Lösung von salpetersaurem Kali, Chlorkalium und Chlornatrium, kohlensaurem Ammoniak und überschüssiger Potasche; ausserdem finden sich darin färbende Stoffe, jedoch weniger als vorher. Das Versieden der Lauge geschieht in grossen kupfernen Kesseln (Fig. 11), deren Anlage so gemacht ist, dass die Feuergase durch die den Kessel umgebenden Züge, *c*, *c* unter die Vorwärmpfanne *D* und von da in den Schornstein *q* gehen. In einigen Fabriken benutzt man die entweichende Wärme noch zum Trocknen des Salpetermehls. In den Siedekessel lässt man durch einen

Fig. 11.



1) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt 1850, p. 340.

Hahn so viel Rohlauge nachfliessen, als durch das Kochen Wasser entweicht. In Debreczin setzt man das Sieden ununterbrochen 4 bis 5 Tage fort. Am dritten Tage etwa fangen die Chlormetalle (Chlornatrium, Chlorkalium) an sich auszuscheiden, der Arbeiter muss nun Sorge tragen, dieselben nicht anbrennen zu lassen, was zu Explosionen oder mindestens zu Störungen des Betriebes Anlass geben könnte; zu diesem Zwecke wendet er eine hölzerne, keilförmig zugeschärfte Stange an, mit deren Hülfe er die bereits ausgeschiedenen festen Theile umrührt. Nach jedesmaligem Umrühren schöpft er das Lockergewordene mit einem kupfernen Siebe heraus. Da sich dessen ungeachtet an den Wandungen des Kessels Kesselstein ansetzt, so wendet man jetzt fast allgemein den Pfuhleimer, d. h. ein flaches Gefäss *m* an, welches man mittelst einer Kette *h* in die Mitte der Lauge ungefähr zwei Zoll vom Boden des Kessels herablässt. Der Pfuhleimer wird mit Backsteinen beschwert. Die ausgeschiedenen festen Theile setzen sich nämlich nicht sofort als Kesselstein ab, sondern bleiben einige Zeit in der Flüssigkeit suspendirt, indem sie von dem Boden des Kessels an den Wänden hinaufgetrieben werden, um von der Oberfläche in der Mitte wieder auf den Boden zu gelangen. Durch den Pfuhleimer wird nun das Herabfallen derselben auf den Boden verhindert, indem sich darin nach und nach alle festen Theile ansammeln. Da in dem Pfuhleimer kein Kochen stattfindet, so fallen auch die einmal hineingekommenen Theilchen nicht wieder heraus. Von Zeit zu Zeit wird dieses Gefäss emporgezogen und in einen über dem Kessel befindlichen, mit Löchern versehenen Kasten geleert, aus welchem die den festen Theilchen anhängende Lauge wieder in den Kessel zurückläuft. Das in dem Kessel Abgeschiedene besteht grösstentheils aus kohlensauren Erden und Gyps.

Nachdem ein Theil der Verunreinigungen durch den Pfuhleimer entfernt worden ist, enthält die Lauge häufig noch Chlornatrium. Da dieses Salz nicht gleich dem Salpeter in heissem Wasser leichter löslich ist als in kaltem, so krystallisirt es schon während des Abdampfens heraus. Man entfernt dann den Pfuhleimer aus der Lauge; das Chlornatrium scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und am Boden des Kessels aus und wird mit einem Schaumlöffel herausgenommen. Sobald das Kochsalz reichlich herauskrystallisirt, hat die Lauge die zum Krystallisiren erforderliche Stärke erreicht. Ist die Lauge in der That gar, so erstarrt ein Tropfen derselben, auf kaltes Metall gebracht, sogleich zu einer festen Masse. Man kann auch ein wenig der zu prüfenden Lauge in einen Blechlöffel schöpfen und sehen, ob nach der Abkühlung der Salpeter in Nadeln anschiesst.

Die gare Lauge wird in besondere Bottiche gebracht und darin 5 bis 6 Stunden stehen gelassen; während dieser Zeit setzen sich noch mehr Unreinigkeiten ab, die Lauge klärt sich und kühlt zum Theil aus. Ist die Abkühlung bis auf 60° vorgeschritten, so schöpft man die klare

Lauge in kupferne Krystallisirgefässe. Nach zweimal 24 Stunden ist die Krystallisation beendigt; man trennt nun die Mutterlauge (Altlauge, Hecklauge), welche dem nächsten Rohsieden zugesetzt wird, von den Krystallen. Um die Trennung möglichst vollkommen zu bewerkstelligen, stellt man die Krystallisirgefässe in geneigter Lage, so dass je zwei und zwei gegen einander gekehrt sind, über ein untergestelltes hölzernes Gefäss, in welches sie abtropfen.

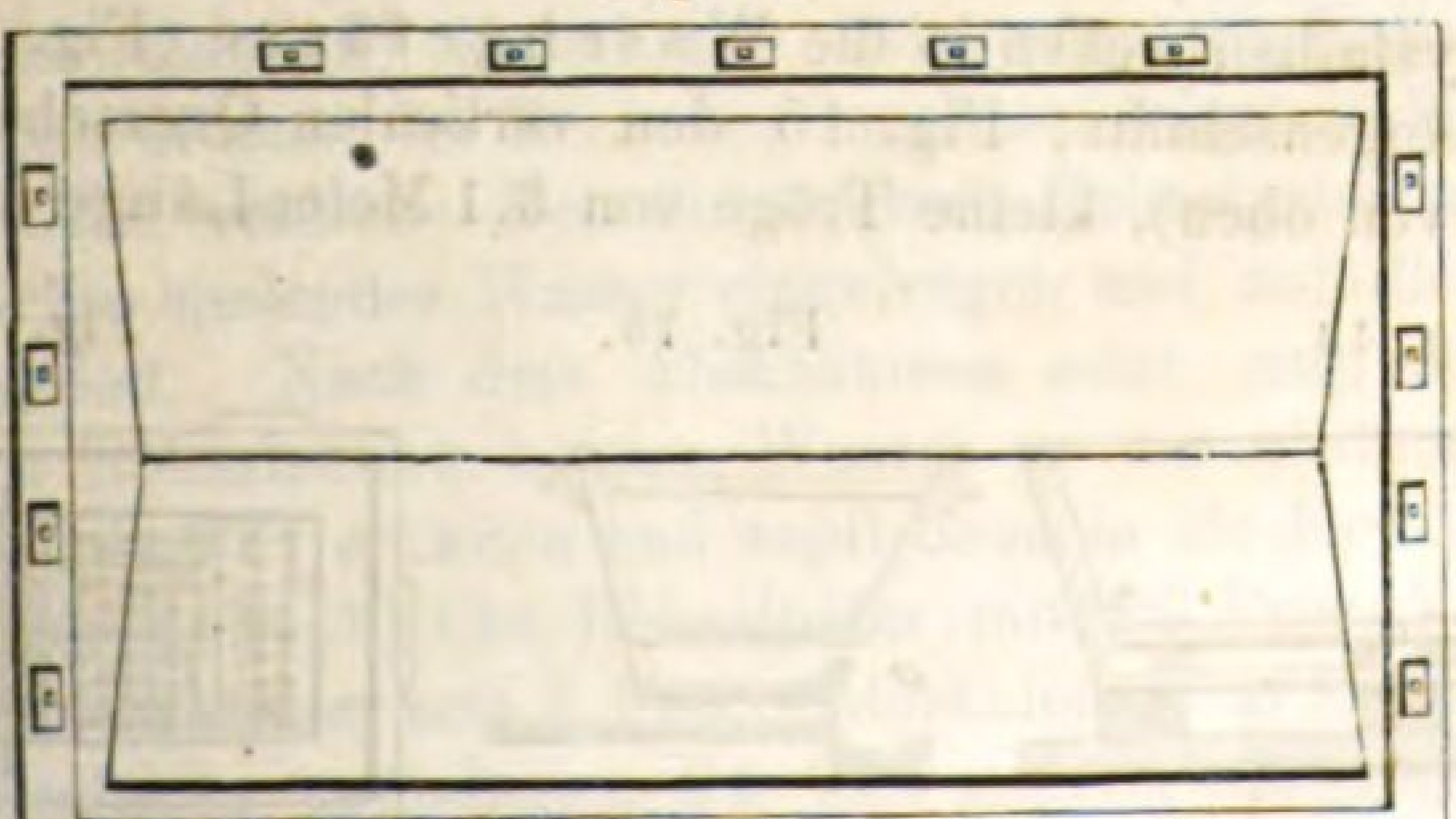
Wenn durch öfteres Zusetzen der Mutterlauge zu neuer Siedelauge die Mutterlauge endlich zu stark gefärbt erscheint, so ist es rathsam, sie der Salpetererde wieder zuzusetzen.

§. 34.

d) *Läutern oder Raffiniren des Rohsalpeters.* Der Rohsalpeter (Salpeter vom ersten Sude, salpêtre brut, salpêtre de première cuite) ist gelbgefärbt und enthält durchschnittlich 20 Proc. zerfliessliche Chlormetalle, Erdsalze und Wasser. Die die Entfernung der Verunreinigungen bezweckende Operation nennt man das Läutern oder Raffiniren des Salpeters.

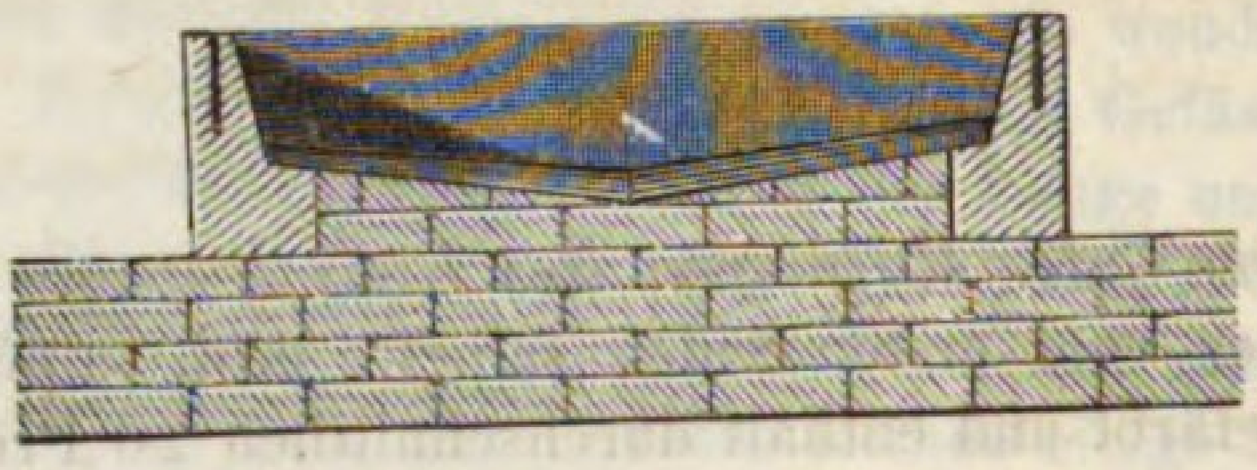
Das Raffiniren gründet sich darauf, dass der Salpeter in heissem Wasser sich weit leichter löst als die beiden Chlorüre Chlornatrium und Chlorkalium. Man bringt in einen Kessel 12 Centner (= 600 Liter) Wasser und löst darin 24 Centner Rohsalpeter bei gelinder Wärme auf; darauf erhitzt man die Lösung bis zum Sieden und trägt noch 36 Centner Rohsalpeter ein. Enthielt der Rohsalpeter 20 Proc. Chloralkalien, so wird der Salpeter von der angewendeten Wassermenge in der Siedehitze gelöst, von den Chloralkalien bleibt dagegen ein Theil ungelöst zurück und wird aus dem Kessel herausgekrückt. Der auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich zeigende Schaum wird mit einer Schaumkelle abgenommen. Darauf sucht man die noch nicht abgeschiedenen organischen Stoffe durch Leim niederzuschlagen. Gewöhnlich rechnet man auf 1 Centner Rohsalpeter 15 Gramm Tischlerleim, welche in etwa

Fig. 12.



2 Liter Wasser aufgelöst werden. Damit keine Krystallisation des Salpeters eintrete, setzt man der Flüssigkeit so viel Wasser zu, dass die Totalmenge desselben 20 Centner (1000 Liter) betrage. Der Leim reisst alle in der Flüssigkeit schwimmenden Körper mit sich auf die Oberfläche, wodurch eine grosse Menge Schaum entsteht, der sofort abgenommen wird. Die Flüssigkeit wird nach dem Abschäumen etwa 12 Stunden auf der Temperatur von 88° erhalten und dann vorsichtig in die kupfernen Krystallisirbecken (Fig. 12 von oben, Fig. 13 im ver-

Fig. 13.



ticalen Durchschnitt dargestellt) geschöpft, deren Boden nach der Mitte zu abschüssig ist und an dem einen Ende höher steht als an dem anderen. In diesem Becken kühlt sich die Lauge ab und es würden sich grosse Salpeterkrystalle bilden, wenn man dies nicht absichtlich durch fortwährendes Umrühren mit Krücken verhinderte, wodurch **Salpetermehl** sich bildet. Die Bildung grosser Krystalle zu hindern ist nothwendig, indem diese stets Mutterlauge einschliessen, wodurch eine vollständige Reinigung des Salpeters unmöglich wird. In Folge der ununterbrochenen Bewegung der Flüssigkeit können sich nur kleine Krystalle bilden, denen nur von aussen Lauge anhängt, von welcher sie durch die Arbeit befreit werden.

Sobald nämlich das Salpetermehl sich zu bilden beginnt, wird es mit Krücken an die höheren Stellen des Krystallisirbeckens gezogen, wo es liegen bleibt, bis sich der grösste Theil der Lauge an den tieferen Stellen gesammelt hat, aus welchen sie mit Schöpfkellen herausgenommen wird. Die Menge der Mutterlauge beträgt bei der oben angenommenen Quantität Salpeter 10—12 Centner. Das Salpetermehl kommt aus dem Krystallisirbecken in die **Waschgefässe** (Fig. 14 zeigt den verticalen Längenschnitt, Fig. 15 den verticalen Querschnitt, Fig. 16 die Ansicht von oben), kleine Tröge von 3,1 Meter Länge und 1,1 Meter

Fig. 14.

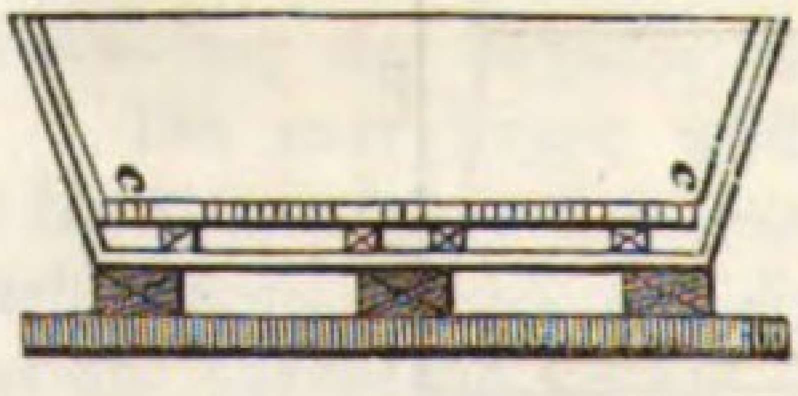


Fig. 15.

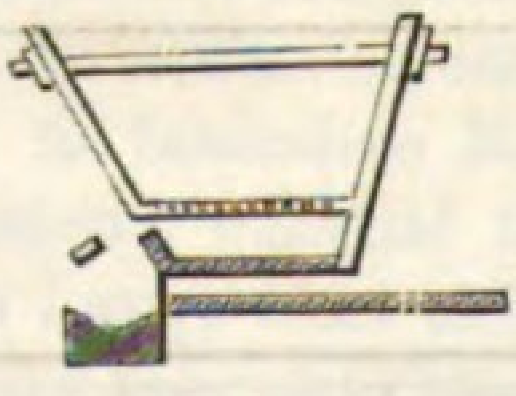
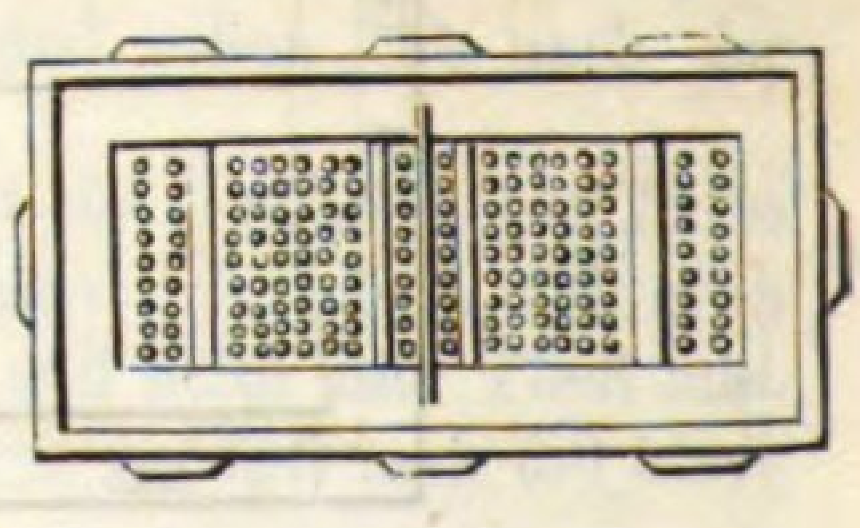


Fig. 16.



Breite, von der Gestalt der Auslaugekästen, jedoch mit einem Doppelboden versehen, von welchen der innere durchlöchert ist. Seitlich befinden sich zwischen den beiden Böden mit Zapfen zu verschliessende Löcher. Das Salpetermehl wird hierin mit 60 Pfund einer gesättigten Lösung reinen Salpeters übergossen und bei geschlossenen Zapfen 2 bis 3 Stunden damit in Berührung gelassen; dann zapft man ab, lässt abtropfen und wiederholt diese Operation zweimal, erst mit 60 Pfund, dann mit 24 Pfund Salpeterlösung, indem man nach jedem Aufguss der Salpeterlösung mit einer gleichen Menge Wasser nachwäscht. Die zuerst ablaufenden Waschwässer, welche die Chloralkalien enthalten, werden beim Raffiniren des Rohsalpeters zugesetzt, die letzten Waschwässer — fast reine Salpeterlösungen — werden bei den ersten Waschungen anderen Salpetermehls angewendet.

Nachdem man das ausgewaschene Salpetermehl einige Zeit auf dem Waschkasten gelassen hat, wird es in einer Trockenpfanne bei gelinder Wärme getrocknet, gesiebt und verpackt. In Preussen bringt man es aus dem Waschkasten in den sogenannten Aufschüttekasten und dann auf Trockentafeln, welche mit Leinwand überzogen sind.

In der k. k. österreichischen Artillerie wird ein Theil des doppelt raffinirten Salpeters zur Versendung und Aufbewahrung geschmolzen und in Stangen von 42 Centim. Länge, 18 Centim. Breite und 15 Centim. Dicke gegossen, von welchen eine jede ungefähr 25 Pfd. wiegt. 10,000 Ctr. in Stangen nehmen den Raum von 30,000 Ctr. Salpeter in Fässern ein. Durch diese Art der Aufbewahrung werden die Kosten der Verpackung geringer. Das Schmelzen des Salpeters geschieht in eisernen Kesseln unter öfterem Abschäumen der Oberfläche. Er darf weder zu heiss, noch zu kalt in die Form gegossen werden; indem er im ersten Falle nicht aus der Form geht, im zweiten aber schuppig und ungauz wird. Durch zu starkes Erhitzen würde der Salpeter theilweise zersetzt werden.

Die Ausbeute an geläutertem Salpeter beträgt im Durchschnitt 60 Proc. des Rohsalpeters oder 75 Proc. des im Rohsalpeter (mit 20 Proc. Chloralkalien) enthaltenen salpetersauren Kalis. Nach G. Werther würde man der Rechnung nach auf folgende Weise ein günstigeres Resultat erhalten: Der zu läuternde Rohsalpeter wird in 0,239 seines Gewichts siedendes Wasser eingetragen und auf die gewöhnliche Weise behandelt. Nach dem Abschäumen setzt man noch $^1/_{10}$ vom Gewicht des Rohsalpeters heisses Wasser zu der siedenden Salpeterlösung, lässt bis 97° erkalten und zapft dann in die Krystallisirgefässe.

Hat man z. B. 30 Ctr. Rohsalpeter mit 20 Proc. Verunreinigung (14 Proc. Chlornatrium und 6 Proc. Chlorkalium), so lösen $358^1/_2$ Liter die im Rohsalpeter enthaltenen 24 Ctr. salpetersaures Kali und alles Chlorkalium, von den 420 Pfd. Kochsalz aber nur 287 Pfd.; es bleiben

demnach 133 Pfd. ungelöst zurück. Setzt man nun zu den $358^1/_2$ Liter der siedenden Lösung 150 Liter Wasser von 100° und lässt die Lösung bei 97° erkalten, so scheidet sich nichts aus. Bei 15° lassen aber die $508^1/_2$ Liter 21 Ctr. 40 Pfd. (Zollgewicht) auskrystallisiren und behalten alle Chloralkalien gelöst. Die Ausbeute würde demnach sein 71,3 Proc. des Rohsalpeters und 89 Proc. des im Rohsalpeter enthaltenen salpetersauren Kalis.

In den Staaten des norddeutschen Bundes verarbeitet man behufs der Schiesspulverfabrikation meist ostindischen Rohsalpeter, der nur 3 bis 4 Proc. Verunreinigungen und $1^1/_2$—2 Proc. Feuchtigkeit enthält. Die Raffination ist deshalb weit einfacher, so dass der Verlust bei der Läuterung nur zwischen 5—7 Proc. beträgt.

In den Debrecziner Salpetersiedereien raffinirt man nach J. Szabó den gewaschenen Salpeter noch auf folgende Weise: Man löst ihn durch Kochen in Wasser. Um eine kleine Menge organischer Substanz abzuscheiden, giebt man, nachdem die Lösung erfolgt ist, zu derselben Kalkmilch, welche mit den organischen Stoffen theils auf der Oberfläche schwimmende, theils sich niederschlagende Verbindungen eingeht. Gegen das Ende hin wird fleissig abgeschäumt. Ist die Arbeit beendigt, so wird das Gefäss vom Feuer abgehoben, in ein anderes kühles Lokal getragen, dort noch heiss durch einen kupfernen Seiher in Krystallisirgefässe gegossen und letztere mit Strohdeckeln bedeckt. Der Kalkniederschlag setzt sich zuerst ab, darauf folgt der Salpeter, welcher an den Wänden eine Salzkruste bildet. Nachdem die Mutterlauge von den Krystallen entfernt worden ist, stürzt man die Krystallisirgefässe über die Strohdeckel. Der Salpeter bildet einen Salpeterstock von der Form der Krystallisirgefässe. Die graugefärbte Verbindung des Kalkes mit den organischen Substanzen wird abgeschabt, bis der weisse Salpeter zum Vorschein kommt. Der Salpeterstock wird nun in einen Keller gebracht und hier auf eine Lage von frischer Holzasche, auf welche Fliesspapier ausgebreitet ist, gelegt und sechs Tage stehen gelassen. Durch die Capillarität der Unterlage werden die letzten Antheile von noch anhängender Mutterlauge entfernt; es scheint sogar ein schwaches Auswaschen der Krystalle durch die Feuchtigkeit der Kellerluft stattzufinden, etwa auf ähnliche Art, wie die Melasse des Hutzuckers während des Deckens durch eine Zuckerlösung entfernt wird. Die Salpeterstöcke werden hierauf in der Trockenstube getrocknet.

§. 35.

Darstellung von Conversionssalpeter.

Seit etwa zwanzig Jahren stellt man sehr bedeutende Mengen von Kalisalpeter aus dem Chilisalpeter dar. Man nennt diesen Salpeter

zum Unterschiede von dem indischen und Plantagensalpeter Conversionssalpeter. Es lassen sich zu seiner Darstellung folgende vier Methoden anwenden:

1) Es wird der Natronsalpeter mit Chlorkalium zerlegt. Der Vorgang ist dabei folgender:

100 Kilogr. Natronsalpeter	geben	119,1 Kilogr. Kalisalpeter	
87,9 ,, Chlorkalium		68,8 ,, Kochsalz.	

Longchamp, Thompson und nach ihm Anthon[1]) und Kuhlmann[2]) haben dieses Verfahren empfohlen. Es wird auch in der That gegenwärtig im grössten Maassstabe ausgeübt, da die Zersetzung beider Salze eine schnelle und vollständige ist, das abfallende Kochsalz leicht von allem anhängenden Salpeter befreit werden kann, ebenso auch die Reinigung des Salpeters vom Kochsalz einfach und vollständig ist. Es sei hierbei erwähnt, dass in einigen Ländern die Steuerbehörde von dem dabei abfallenden Kochsalze die Salzsteuer erhebt. Das erforderliche Chlorkalium wird durch die Zersetzung des Carnallits erzeugt, oder auch bei der Verarbeitung des Kelps oder der Schlempekohle und der Kaluczer Sylvine gewonnen.

In einem gusseisernen Kessel von 4000 Liter Inhalt werden (nach der von G. Lunge[3]) gegebenen Schilderung) äquivalente Mengen von Chilisalpeter und Chlorkalium aufgelöst, genau nach der Procentigkeit der jedesmal vorliegenden Handelswaare berechnet. Der Chilisalpeter schwankt in der Regel nur unbedeutend um 96 Proc., aber das Chlorkalium von 60—90 Proc.; man nimmt gewöhnlich 7 Ctr. des ersteren und die entsprechend berechnete Menge der letzteren. Zuerst wird das Chlorkalium für sich aufgelöst, bis die Lösung 1,200—1,210 (heiss gemessen) zeigt; dann wird der Chilisalpeter zugesetzt und nun so lange gefeuert, bis die Flüssigkeit 1,500 zeigt; das sich fortwährend ausscheidende Chlornatrium wird, sowie es sich bildet, herausgekrückt und auf einer schiefen Ebene so ablaufen gelassen, dass die Mutterlauge in den Kessel zurückfliesst. Es wird dann noch gewaschen, bis es höchstens $^1/_2$ Proc. Salpeter enthält, und auch die Waschwässer werden in den Kessel gegeben. Anthon empfiehlt zur Entfernung des ausgeschiedenen Kochsalzes das Pfuhleimerprincip[4]). Wenn die Lauge im Kessel auf 1,500 gekommen ist, lässt man sie kurze Zeit absitzen, wobei das niederfallende Salz allen Schmutz mit sich reisst, und lässt dann die klare Lauge nach den Krystallisirgefässen laufen. In der ursprüng-

1) Jahresbericht 1858 p. 154.

2) Jahresbericht 1860 p. 204.

3) Jahresbericht 1866 p. 227. (Vergl. auch A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 47 u. Monit. scientif. 1863 p. 945.)

4) Vergl. Anthon's ausführliche Beschreibung des Verfahrens der Darstellung von Conversionssalpeter mittelst Chlorkalium; Jahresbericht 1858 p. 155.

lichen (englischen) Patentbeschreibung ist eine Grädigkeit von 1,550 vorgeschrieben; dies zeigte sich aber nicht vortheilhaft, weil bei solcher Concentration die Lauge theils während des Absitzens, theils beim Ablaufen schon stark krystallisirte und die Rinne verstopfte. Die Krystallisirgefässe sind ganz flach, so dass schon nach 24 Stunden die Krystallisation vollständig ist; durch gelegentliches Umrühren erreicht man es, dass die Krystalle so fein wie Bittersalz fallen. Die Mutterlauge wird abgezogen und die Krystalle vollständig abtropfen gelassen. Dann übergiesst man die Krystalle mit so viel Wasser, dass sie davon bedeckt werden, und lässt dies 7—8 Stunden stehen; hierauf zieht man es ab und überlässt die Krystalle über Nacht dem Abtropfen; am nächsten Tage wiederholt man dasselbe Verfahren noch einmal. Natürlich kann man die Waschungen, wenn nöthig, beliebig oft fortsetzen; aber ein hinreichender Grad der Reinheit wird meist schon nach dem zweiten Male erreicht sein. Die erste Mutterlauge, sowie alle Waschwässer kehren in den ursprünglichen Auflösekessel zurück.

Nach dem von Anthon (in Prag) im Jahre 1858 gegebenen Verfahren arbeitet man in folgender Weise: In einem gusseisernen Kessel erhitzt man so viel oder etwas mehr Wasser, als man Chilisalpeter in Arbeit zu nehmen beabsichtigt, und beginnt damit, denselben unter Umrühren einzutragen. Sobald das Eintragen beendigt und die Flüssigkeit ins Kochen gekommen ist, giebt man unter fortwährendem Rühren das vorher abgewogene Chlorkalium hinein und erhält die Mischung während $^1/_2$ Stunde im Kochen. Hatte das Chlorkalium die Form kleiner lockerer Krystalle, oder war dasselbe grob pulverisirt und gesiebt, so ist die Zersetzung nach halbstündigem Kochen gewöhnlich vollendet und es enthält nun die Flüssigkeit Kalisalpeter und Kochsalz. Was die anzuwendenden Mengenverhältnisse anbelangt, so ist zu bemerken, dass zur Zersetzung von 85,2 Gewichtstheilen Natronsalpeter 74,6 Theile Chlorkalium nothwendig sind. Zu einer klaren Flüssigkeit lösen sich hierbei die Salze nicht auf, da es an der nöthigen Menge Wasser fehlt, um alles sich bildende Kochsalz in Auflösung erhalten zu können. Letzteres schwimmt als Krystallmehl in der Flüssigkeit herum und man hat nun dessen Beseitigung vorzunehmen. Dieses geschieht mittelst thönerner oder metallner Schalen, welche man an Schnüren oder leichten Ketten schwebend in der kochenden Flüssigkeit erhält und deren Grösse in einem passenden Verhältnisse zur Grösse des Kessels steht. Je nach Umständen hängt man in den Kessel eine oder mehrere solcher Schalen. Sobald diese mit Kochsalz sich gefüllt haben, nimmt man sie heraus, entleert sie, reinigt den Kesselboden von dem sich allenfalls ansetzenden Kochsalz und bringt hierauf die Schalen sogleich wieder in den Kessel zurück. Das heisse Kochsalz füllt man in kleine am Rande des Kessels stehende Bottiche, auf deren Boden etwas Stroh oder Reisig liegt, welches mit grober Leinwand gut zugedeckt ist. Ausserdem haben diese Abtropf-

behälter am Boden einige Löcher und sind so aufgestellt, dass alle abtropfende Flüssigkeit in den Kessel zurückfliesst. Sobald ein Behälter voll Kochsalz ist, wird oben so lange Wasser oder Kochsalzlösung aufgegossen, als die unten abfliessende Flüssigkeit noch warm ist und eine grössere Dichtigkeit als 25° B. (= 1,21 spec. Gewicht) zu erkennen giebt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, ist auch alle salpeterhaltige Lauge aus dem Kochsalz verdrängt und man kann vollkommen darüber beruhigt sein, dass dasselbe durchaus keinen Salpeter mehr enthält. Man fährt mit dem Kochen, dem Beseitigen des niederfallenden Kochsalzes, dem Losstossen der sich am Kesselboden anlegenden Salzkrusten, dem Auswaschen des herausgenommenen Kochsalzes und dem Mitversieden der dabei abfliessenden Waschlauge so lange fort, bis die Flüssigkeit im Kessel etwa 40—42° B. (= 1,38—1,41 spec. Gew.) (heiss gewogen) zu erkennen giebt. Man unterbricht nun das Heizen, bedeckt den Kessel und lässt ihn bis zur Klärung der Flüssigkeit stehen, worauf man diese, noch heiss, mittelst eines Bleihebers abzieht und in die als Krystallisirgefässe dienenden gusseisernen Kessel abfliessen lässt. Während des Erkaltens schiesst nun der Kalisalpeter an und zwar fast stets ohne beigemengte Kochsalzkrystalle, da Kochsalz in heissem Wasser nicht löslicher ist als in kaltem. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet und der auskrystallisirte Salpeter demnach auch an Menge nicht mehr zunimmt, wird die Mutterlauge ausgeschöpft, der Salpeter herausgenommen, die Bodenstücke von dem allenfalls unten daran sitzenden Schmutze befreit und in mehr tiefe als flache, hölzerne Abtropfbehälter gebracht, in denen er so lange bleibt, als noch Mutterlauge abtropft. Nach gehörigem Abtropfen enthält der so erhaltene Rohsalpeter bereits weniger als 1 Proc. Chlornatrium. Um ihn weiter davon zu befreien, wird er in Waschbütten gebracht, nachdem man ihn leichthin zerkleinert hat, und man giesst gerade nur so viel möglichst reines Wasser darauf, dass seine Zwischenräume davon ausgefüllt werden. So bleibt der Salpeter 18 bis 24 Stunden lang stehen, worauf man einen am Boden befindlichen Zapfen beseitigt und die gebildete Salpeterlösung abfliessen lässt. Durch eine einzige derartige Waschung vermindert sich der Chlornatriumgehalt um circa 75 Proc. (bei grossen Krystallen auch wol nicht ganz so viel), so dass der gewaschene Salpeter nunmehr nur noch etwa $^1/_5$ Proc. Chlornatrium enthält. Nachdem auch das Waschwasser vollständig abgetropft ist, schreitet man zur Läuterung. Zu diesem Behufe erwärmt man möglichst reines Wasser (am besten Regenwasser) im Kessel, trägt unter stetem Rühren von dem gewaschenen und gut abgetropften Salpeter so lange ein, bis die Dichtigkeit der Lösung 43—45° B. (= 1,41—1,44 spec. Gew.) (heiss gewogen) erreicht hat, bringt die Lösung zum Aufwallen, schäumt sie ab und zieht sie noch ganz heiss mittelst eines bleiernen Hebers in die vorher gut gereinigten gusseisernen Krystallisirgefässe ab. Nach Beendigung der Krystallisation schöpft man die

Mutterlauge aus, nimmt den Salpeter heraus, beseitigt allenfallsige schmutzige Stellen, wäscht ihn noch einmal leicht ab, lässt ihn dann abtropfen und endlich trocknen. Die bei der Läuterung abfallenden Mutterlaugen und Waschwässer werden zum Waschen des Rohsalpeters benutzt. Die Waschwässer des Rohsalpeters, sowie die Mutterlauge dieses letzteren, werden stets beim Rohsieden — das ist bei Umwandlung des salpetersauren Natrons in Kalisalpeter — zugesetzt und mit versotten. Da man bei der Ausübung dieses Fabrikationsverfahrens nicht immer die hinlängliche Zeit haben wird, die Rohstoffe jedesmal auf ihren wahren Gehalt zu prüfen, so wird es sich oft treffen, dass in der Mutterlauge sich neben Kalisalpeter und Kochsalz auch einer oder der andere der beiden Rohstoffe, nämlich salpetersaures Natron oder Chlorkalium vorfindet. Dieses giebt sich, sobald die Menge davon eine bestimmte Grenze erreicht, dadurch zu erkennen, dass sich auf dem auskrystallisirten Kalisalpeter entweder die sehr kenntlichen Rhomboëder von salpetersaurem Natron oder die ebenso leicht erkennbaren Würfel von Chlorkalium vorfinden, wo man alsdann beim Mitversieden der Mutterlaugen den fehlenden Rohstoff nachträglich zufügt.

Die Mutterlauge, welche beim Auskrystallisiren des Kalisalpeters übrig bleibt, ist ihrer Natur nach eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kalisalpeter und Kochsalz und besitzt, insofern man keinen Ueberschuss von salpetersaurem Natron oder Chlorkalium angewendet hat und keine sonstigen Verunreinigungen vorhanden sind, eine Dichtigkeit von 1,325 (= ungefähr 35,5° B.). — Zusatz von Chlorkalium zu einer solchen Mutterlauge vermag deren Dichtigkeit nicht zu steigern, weil für das sich auflösende Chlorkalium eine entsprechende Menge Kochsalz ausgeschieden wird. Bringt man dagegen in eine solche mit Kalisalpeter und Kochsalz gesättigte Lösung Natronsalpeter, so löst sich zwar auch nur dieser unter Ausscheidung eines Theils der beiden genannten Salze auf, doch findet letzteres nur in geringerem Verhältniss statt, so dass die Dichtigkeit zunimmt und z. B. auf 1,345 steigt, wenn man etwa den zehnten Theil des Gewichtes der Lösung an Natronsalpeter zusetzt. Eigenthümlich erscheint es dabei, dass Natronsalpeter viel mehr Kalisalpeter als das Chlorkalium ausscheidet, während von letzterem viel mehr Kochsalz als Kalisalpeter ausgeschieden wird. Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass in Fällen, wo die Mutterlauge eine grössere Dichtigkeit zu erkennen giebt, als 1,325 bei 12,5° C., man gewöhnlich den Grund davon in einem Ueberschuss von salpetersaurem Natron zu suchen hat.

Die Vortheile dieses Verfahrens bestehen hauptsächlich in Folgendem: 1) Ist die Zersetzung des salpetersauren Natrons durch Chlorkalium eine schnelle und vollständige. 2) Ist die Befreiung des abfallenden Kochsalzes von dem anhängenden Kalisalpeter eine ausserordentlich leichte und ganz vollständige. 3) Ebenso ist die Reinigung

des Salpeters von Kochsalz sehr einfach und vollständig. 4) Kommen bei demselben keine Verluste vor, daher denn auch die Ausbeute eine sehr grosse, und namentlich bedeutend grösser, als bei allen anderen Fabrikationsmethoden ist, so dass man bei Anwendung von gutem Chilisalpeter von 100 Pfd. desselben bis zu 118 Pfd. Kalisalpeter zu erhalten vermag. 5) Bringt die gewöhnliche Verunreinigung der beiden Rohstoffe mit Kochsalz in der Manipulation keinen Nachtheil, da eben Kochsalz das abfallende Nebenprodukt ist. 6) Lässt sich das Verfahren in einer sehr geregelten Weise durchführen. Die Aufarbeitung der Mutterlaugen geht mühelos vor sich. Die Darstellung des Conversionssalpeters vermittelst Chlorkalium hat mithin einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht.

2) Es wird der Natronsalpeter durch **Chlorbarium** in Barytsalpeter übergeführt und dieser hierauf durch schwefelsaures Kali oder Potasche in Kalisalpeter verwandelt.

a) 85 Kilogr. Natronsalpeter
122 „ Chlorbarium($BaCl, 2HO$) } geben { 130,5 Kilogr. Barytsalpeter
58,5 „ Kochsalz.

b) 130,5 Kilogr. Barytsalpeter erfordern bei ihrer Umwandlung in Kalisalpeter { 87,2 Kilogr. schwefelsaures Kali
oder
69,2 „ kohlensaures Kali.

Bei Anwendung von schwefelsaurem Kali erhält man als Nebenprodukt **Barytweiss**, welches sich gut verwerthen lässt, in dem andern Falle kohlensauren Baryt, welcher durch Salzsäure wieder in Chlorbarium übergeführt werden kann. Stellt man sich die Frage, ob die Nachtheile, die aus dem Hereinziehen der Barytverbindungen in diesen Process, der von **Bolley**[1]) empfohlen wird, erwachsen können, sich durch die Vortheile aufwiegen lassen, so sind besonders die folgenden Momente als leitend festzuhalten:

α) Lohnt es sich, aus dem natürlichen vorkommenden kohlensauren Baryt durch Umwandlung in Chlorbarium (vielleicht nach **Kuhlmann's** Verfahren durch Verdichtung der in der Sodafabrikation zuletzt entweichenden Salzsäuredämpfe durch kohlensauren Baryt erhalten) und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure das Barytweiss als Hauptprodukt darzustellen, so ist anzunehmen, dass ein werthvolles Nebenprodukt den Mehraufwand an Arbeit wol lohnen werde;

β) der Umweg und die dadurch vermehrte Arbeit wird reichlich compensirt durch grössere Ausbeute und reineres Produkt.

3) Es wird der Natronsalpeter durch **Potasche** in Kalisalpeter übergeführt, wobei als Nebenprodukt reine Soda fällt:

85 Kilogr. Natronsalpeter
69,2 „ kohlensaures Kali } geben { 101,2 Kilogr. Kalisalpeter,
53 „ Soda (calcinirte).

1) Jahresbericht 1860 p. 201 u. 225.

Die ersten Vorschläge, durch Zersetzen gleicher Aequivalente Natronsalpeters und kohlensauren Kalis Kalisalpeter und Soda darzustellen, rühren meines Wissens von E. F. Leuchs[1]) her. Anthon[2]) fand 1840 bei seinen im Grossen ausgeführten Versuchen, dass die Methode vorzügliche Resultate gäbe. Später ist sie in die Praxis von Gentele[3]) und Fr. Kuhlmann[4]) einzuführen versucht worden, indessen darf wol Wöllner aus Cöln[5]) als derjenige Chemiker angesehen werden, welcher zuerst Conversionssalpeter mittelst Potasche fabrikmässig darstellte. Die Einbürgerung dieses Verfahrens fand jedoch in Deutschland erst zur Zeit des Krimkrieges (1854—55) und zwar durch C. Nöllner[6]) und H. Grüneberg[7]) statt. Die politischen und geographischen Verhältnisse Deutschlands liessen in jener Zeit Preussen vor Allem als für diese Fabrikation geeignet erscheinen, und zwar war es Stettin, welches durch seine günstige Lage (Seeverbindung mit Russland) in dieser Hinsicht am meisten bevorzugt war, und woselbst alsbald das erste grössere Werk für diesen Industriezweig gegründet wurde. Dieses Werk vermochte jedoch trotz seines bedeutenden Umfanges seiner Zeit nicht den täglich gesteigerten Anforderungen der russischen Regierung zu genügen; es entstanden nach und nach andere Fabriken und kleinere Werke dehnten sich aus, so dass nach Beendigung des Krieges bereits an fünf Orten Deutschlands diese Salpeterfabrikation in grösserem Umfange betrieben wurde. Zwar erhielten sich nicht alle diese Fabriken; die grösste derselben, die Fabrik in Stettin, ging wegen nicht geglückter Speculationen zu Grunde. Der Gründer derselben legte aber alsbald ein neues Werk in Cöln, in der Mitte der Pulverindustrie an, welches sich eines besseren Fortganges erfreute, denn die Pulverfabrikanten entschlossen sich, wenn auch langsam, doch endlich dem künstlich erzeugten reinen Salpeter vor dem bisher verwendeten ostindischen Salpeter den Vorzug zu geben. Ausserdem entstanden nach einander noch drei Werke in Nord- und Süddeutschland, so dass in wenigen Jahren die Salpeterproduktion eine Höhe erreicht hatte, welche den Consum bei weitem überstieg und die Fabrikation veranlasste, sich mit dem Absatze ihres Fabrikates nach dem Auslande zu wenden. Im Jahre 1862 wurden in Deutschland in acht Fabriken circa 7,500,000 Pfund Kalisalpeter dargestellt. Diese starke Concurrenz hatte das Sinken der Salpeterpreise

1) E. F. Leuchs, Fabrikation des Natrons 1844 p. 60.

2) Hessler's Mittheilungen, Prag 1842 p. 80 und Jahresbericht 1858 p. 154.

3) Dingler's polytech. Journal CXVIII p. 200.

4) Bullet. de la société d'encouragement 1859 p. 567.

5) Jahresbericht 1860 p. 203 u. H. Grüneberg's Notizen in Polyt. Centralbl. 1868 p. 968.

6) Polyt. Centralblatt 1868 p. 264.

7) Jahresbericht 1862 p. 269; Polyt. Centralbl. 1868 p. 968.

zur nächsten Folge, aber sie spornte auch die einzelnen Producenten zur fortwährenden Vervollkommnung ihrer Fabrikation und in gleichem Maasse zur Aufsuchung billigerer Rohstoffe für dieselbe an. Während früher fast ausschliesslich das aus dem Kelp gewonnene Chlorkalium zur Salpeterfabrikation verwendet wurde, ging man während des Krimkrieges zur Verwendung der russischen Potasche über. Doch auch dieser Rohstoff wurde alsbald zu theuer und man wandte sich zu der aus der Rübenmelasse als Nebenprodukt gewonnenen Schlempekohle, einer kohligen Masse, welche neben circa 30 Proc. kohlensaurem Kali noch 20 Proc. kohlensaures Natron, 18 Proc. Chlorkalium und 10 Proc. schwefelsaures Kali enthält. Die entstehenden neuen Fabriken wurden lediglich für Verarbeitung dieses letzteren Rohstoffes angelegt. Freilich stiegen bei Verwendung so unreiner Rohstoffe auch die Schwierigkeiten der Fabrikation, denn es galt, aus diesen Rohstoffen nicht allein einen reinen Salpeter, sondern auch eine hochgrädige Soda zu gewinnen. Dies ist nun gelungen und es wird in einigen Salpeterfabriken Soda erzielt, welche der nach dem Leblanc'schen Verfahren erhaltenen nichts nachgiebt. Seit der Auffindung der Stassfurter und Kaluczer Kalisalzlager ist jedoch das Chlorkalium der Carnallite und Sylvine fast gänzlich an die Stelle der Potasche bei der Darstellung des Conversionssalpeters getreten.

Die fabrikmässige Umwandelung des Kalisalpeters durch Potasche geschieht nach dem von Wöllner[1]) in den Fabrikbetrieb eingeführten Verfahren auf folgende Weise: Es werden zuerst grosse runde Kasten von Eisenblech, welche etwa 1,2 Meter im Durchmesser und 1,1 Meter Höhe haben, auf eine etwas der Länge nach geneigte, von Cement gemauerte Bahn gestellt. Diese Kasten dienen dazu, um Potaschenlauge von 42 ° B. (spec. Gew. 1,4) zum Klären aufzubewahren. Durch die geneigte muldenförmige Bahn fliesst die Potaschenlauge beim Ablassen in ein Reservoir, in welchem eine Pumpe steht. Zweitens wird in einem Souterrain ein grosser Bottich so aufgestellt, dass ein zweiter Bottich mit doppeltem Boden auf dessen oberem Rande ruht. Dieser obere Bottich steht etwa 1 Meter über die Sohle des Fabriklokals hervor. In den oberen Bottich bringt man etwa 100 Ctr. Chilisalpeter und lässt beständig einen Strahl Wasser darauf laufen. So wie die Masse in diesem Bottich allmälig sinkt, wird stets neuer Chilisalpeter beigegeben. Dieses kann man 14 Tage bis 3 Wochen lang fortsetzen, bevor man nöthig hat, den Bottich zu reinigen. In den unteren Bottich fliesst beständig Chilisalpeterlauge von 42 ° B. ab, welche mittelst einer in dem untern Bottich befindlichen Pumpe aufgepumpt wird. Man berechnet nun das stöchiometrische Verhältniss beider Laugen zu einander und bringt diese in grosse eisenblecherne Pfannen, welche 5 Meter lang und

1) Jahresbericht 1860 p. 204; Polyt. Centralbl. 1868 p. 969.

2 Meter breit sind. Diese Pfannen müssen im Boden glatt sein. Man concentrirt die Lauge bis auf ein specifisches Gewicht von etwa 48 bis 50° B., während dessen sich stets kohlensaures Natron niederschlägt, welches ununterbrochen vom Boden der Pfanne fern gehalten werden muss. Die niedergeschlagene Soda wird stets nach der hinteren Seite der Pfanne hin gezogen, und daselbst so lange in der heissen Lauge liegen gelassen, bis sich so viel angesammelt hat, dass ein Filtrirkasten voll wird. In der Regel bringt man die Soda aus zwei Pfannen in einen Filtrirkasten. Dieser Filtrirkasten besteht in einem cylindrischen Gefässe aus Eisenblech von 0,6 Meter Durchmesser und 0,65 Meter Höhe, ist mit einem durchlöcherten zweiten Boden versehen und unter diesem durchlöcherten Boden befindet sich ein eiserner Hahn. Er hat einen 9 Centim. breiten Rand, worauf ein eiserner Deckel passt. Zwischen Rand und Deckel wird ein Kranz von dicker Leinwand gelegt, und mit eisernen Keilen, welche leicht zu handhaben sind, möglichst dampfdicht aufgekeilt. Unmittelbar unter dem oberen Rande befindet sich ein Dampfhahn. Dieser Filtrirapparat ist der wichtigste Theil bei der ganzen Salpeterfabrikation. Vermöge der specifischen Gewichte beider Laugen, der Salpeter- und Sodalauge, ist es durch diesen Filtrirapparat ermöglicht, die Soda von dem Salpeter gänzlich zu befreien. Hierbei ist Folgendes zu bemerken: Eine concentrirte Sodalauge hat bei einer Wärme über 100° C. ein specifisches Gewicht von 1,31 bis 1,32 oder 35° B., siedendheisse Salpeterlauge dagegen eine Dichtigkeit von 50 bis 48° B. Lässt man nun Wasserdämpfe mittelst des unter dem Rande befindlichen Dampfhahns ein, so wird so viel Dampf zu concentrirter Sodalauge condensirt, als dieser Soda aufnehmen kann. Am unteren eisernen Hahne fliesst nun zuerst concentrirte Salpeterlauge ab, und sowie die Sodalauge die Salpeterlauge von der Stelle treibt, fliesst stets schärfere Salpeterlauge ab, und wenn endlich eine Lauge abfliesst, welche blos 35° B. am Aräometer zeigt, so kann man gewiss sein, dass die Soda keinen Salpeter mehr zurückgehalten hat. Auf diese Weise ist es allein möglich, aus 100 Theilen (95 Theile reines salpetersaures Natron haltendem) Chilisalpeter 110 Theile Kalisalpeter zu erlangen. Der oben beschriebene Filtrirapparat steht auf zwei über das hintere Ende der Pfanne gelegten eisernen Tragbalken, damit die ablaufende Salpeterlauge, gemengt mit Sodalauge, in die Pfanne zurückfliesst. Man fährt fort abzudampfen und entleert noch ein oder zwei Mal die Soda auf beschriebene Art. Alsdann wird die Salpeterlauge zur Krystallisation in eiserne Pfannen gegeben und die zurückbleibende Mutterlauge bei neuem Ansetzen wieder beigegeben. Die Chilisalpeterlaugen müssen durch angebrachte Maasse in dem unteren Bottich gemessen und beim Herauspumpen diese Maasse beobachtet werden. Ebenso verfährt man bei der Potaschenlauge. Auf diese Weise hat man für immer die richtige

Zusammenstellung, da beide Laugen stets von einerlei Gehalt bereitet werden.

4) Es wird der Natronsalpeter durch Aetzkali zerlegt, welche sich vollständig zu Conversionssalpeter und Aetznatron umsetzen.

Dieses zuerst von Landmann[1]) und Gentele[2]) in Vorschlag gebrachte und von C. Nöllner[3]) in die Praxis eingeführte Verfahren wird nach G. Schnitzer[4]) in folgender Weise ausgeführt: Man bringt rohe Potasche und Chilisalpeter, dem Gewichte nach im Verhältniss der Aequivalente ihrer wirksamen Bestandtheile, in einen eisernen Kessel, setzt so viel Wasser zu, als zur Auflösung der Salze erforderlich scheint, und erhitzt unter Umrühren die Masse. Da anzunehmen ist, dass nach erfolgter Auflösung auch die gegenseitige Zersetzung in Kalisalpeter und Soda beendigt sei, so handelt es sich nun darum, dem der Fabrikation anhängenden und ihr unzertrennlichen Uebelstande (zwei unter ähnlichen Verhältnissen krystallisirbare und deshalb schwer zu trennende Salze in Lösung zu haben) zu begegnen, was man dadurch bewirkt, dass man in die kochende Lösung unter beständigem Umrühren so viel frisch gelöschten Kalk einträgt, als zur Bindung der Kohlensäure der Soda nöthig ist. Es fällt kohlensaurer Kalk nieder, und Kalisalpeter nebst Natronlauge befinden sich in Lösung. Man entfernt nun das Feuer unter dem Kessel, lässt absetzen oder filtrirt, bringt dann die klare Flüssigkeit in einen anderen Kessel zu weiterem Eindampfen auf 40° B. Den kohlensauren Kalk wäscht man mit Wasser aus; das Waschwasser wird zu neuen Ansätzen verwendet. Der ausgewaschene kohlensaure Kalk eignet sich vorzüglich, weil in feinpulverigem Zustande befindlich, zur Entwickelung von Kohlensäure mittelst Salzsäure, falls mit der in Rede stehenden Fabrikation die von Natronbicarbonat verbunden werden sollte. Die Salpeterlauge wird nach hinlänglicher Concentration der Krystallisation überlassen, welche nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf die Lufttemperatur der Umgebung als vollendet angenommen werden kann. Die Lauge wird darauf abgegossen, um durch nochmalige Concentration und Krystallisation von den letzten Salpeterantheilen befreit zu werden. Die Krystalle werden nach dem Abtropfen mit kaltem, schwach mit Salpetersäure angesäuertem Wasser leicht abgewaschen, um die etwa noch anhängenden Spuren von Natronlauge fortzunehmen. Getrocknet bilden alsdann diese Krystalle die fertige, verkäufliche Waare. Die von dem Kalisalpeter getrennte Natronlauge, welche als solche für den Handel nicht hinreichend rein wäre, weil sie einen Theil der löslichen Verunreinigungen der

1) Dingl. polyt. Journ. CXVII p. 78.
2) Dingl. polyt. Journ. CXVIII p. 200.
3) Polytechn. Centralblatt 1868 p. 264.
4) Jahresbericht 1861 p. 221.

Potasche und des Chilisalpeters enthält (einen anderen Theil hat der Kalkzusatz bei der ersten Operation in unlösliche Verbindungen übergeführt, die mit dem kohlensauren Kalk zurückbleiben) wird am besten (nach Schnitzer's Vorschlägen) dadurch verwerthet, dass man behufs der Darstellung von Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron) in die Lauge gepulverten Weinstein einträgt.

In einer Salpeterfabrik in Lancashire wird (nach der Beschreibung von G. Lunge)[1]) die Darstellung des Conversionssalpeters mittelst Aetzkali in folgender Weise ausgeführt. Zu Kalilauge von 1,5 spec. Gewicht wird eine äquivalente Menge von Natronsalpeter zugesetzt und nach kurzer Einwirkung zur Krystallisation gebracht. Den sich ausscheidenden Kalisalpeter trennt man von der Mutterlauge, welche jetzt bedeutend weniger als 1,50 zeigt, dampft diese wieder bis zu demselben spec. Gewicht ein und lässt wiederum erkalten. Man erhält eine zweite Krystallernte von Kalisalpeter; die Mutterlauge ist gewöhnlich so gut wie ganz frei davon und enthält nur Aetznatron und verunreinigende Salze: zuweilen jedoch ist sie noch so reich an Salpeter, dass man eine dritte Krystallisation desselben vornehmen muss. Was sich während des Eindampfens abscheidet, ist meist kohlensaures Natron, herstammend von dem Chlornatriumgehalte des Handelschlorkaliums, welcher sich natürlich ebenfalls als kohlensaures Salz wiederfindet. Die geringen Mengen unzersetzten Chlorkaliums, Chlornatriums und schwefelsauren Kalks bleiben fast ganz in der Mutterlauge von kaustischer Soda zurück. Die letztere wird weiter eingedampft, zuletzt bis zum glühenden Flusse, und überhaupt mit ihr ganz wie gewöhnlich verfahren. Man erlangt jedoch aus ihr nie ein Aetznatron von so schöner weisser Farbe, wie es sich jetzt häufig im Handel findet, sondern es behält immer eine schwach bläuliche Färbung. Der in beiden Krystallisationen erhaltene Salpeter wird in eisernen Gefässen mit kaltem Wasser, resp. früheren Waschwässern, so lange gewaschen, bis er nur noch 0,1 Proc. Chlornatrium enthält; die Waschwässer werden bei den folgenden Operationen in systematischer Reihenfolge weiter verwendet. Den gewaschenen Salpeter löst man in eisernen Kesseln in der Hitze auf und lässt ihn in anderen eisernen Kesseln erkalten, wobei öfter umgerührt wird. Das ausgeschiedene Krystallmehl wird von Neuem gewaschen, bis der gewünschte Grad von Reinheit erreicht ist. Trotzdem ausschliesslich eiserne Gefässe in Anwendung sind, findet man doch kein Eisen im Salpeter; natürlich werden die Gefässe immer vollkommen sauber gehalten. Zum Trocknen des Salpeters dient eine Kammer aus Ziegeln, ganz so gebaut, wie man häufig die Chlorkalkkammern trifft: nämlich in zeltartiger Form, also ein spitzbogiges Gewölbe, vom Boden aus aufsteigend und im Scheitel 2 Meter hoch, sodass ein Mann darin arbeiten kann. Die

1) Jahresbericht 1866 p. 223 u. 225.

Breite ist etwa 2 Meter, die Länge 5 Meter. Der Salpeter wird darin auf hölzernen Gerüsten ausgebreitet und durch eiserne Röhren, welche darin herumgeführt sind und die heisse Luft einer Feuerung leiten, wird die Temperatur auf 70° C. gehalten; das Trocknen erfolgt daher sehr schnell.

§. 36.

Salpeterprobe.

Es ist für die Gewinnung, Raffination und Anwendung des Salpeters, namentlich für die Rübenfabrikation äusserst wichtig, aber auch mit bis jetzt noch unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft, den Gehalt des Rohsalpeters an reinem salpetersauren Kali auf schnelle und sichere Weise zu bestimmen. In Frankreich ist schon seit Ende des vorigen Jahrhunderts die von Riffault[1]) angegebene Salpeterprobe angenommen, die sich darauf gründet, dass eine für eine bestimmte Temperatur gesättigte Lösung von reinem Salpeter bei dieser Temperatur keinen Salpeter mehr auflöst, wol aber Kochsalz, in der Regel die wesentlichste Verunreinigung des Salpeters. Gay-Lussac[2]) schlug seiner Zeit vor, den zu prüfenden Salpeter, mit $^1/_2$ Theil Kohle und 4 Theilen Kochsalz gemischt, zu glühen, damit das salpetersaure Salz in kohlensaures übergehe, und dieses letztere alsdann, in Wasser gelöst, nach seinem alkalimetrischen Verfahren zu untersuchen. Abel und Bloxam[3]) wiesen nach, dass die Probe von Gay-Lussac ungenaue Resultate gäbe, indem sich hierbei Cyankalium und cyansaures Kali bilde; sie ändern deshalb die Methode dahin ab, dass sie 1 Theil des zu prüfenden Salpeters mit $1^1/_2$ Theilen Harz und 4 Theilen Chlornatrium innig gemengt glühen und dann mit dem $1^1/_5$fachen Gewicht an chlorsaurem Kali noch einmal allmälig erhitzen und den Rückstand alkalimetrisch untersuchen. Diese Probe trifft, wie Knapp treffend bemerkt, der Vorwurf, dass sie kaum weniger Zeit und Gewandtheit in der praktischen Chemie erfordert, als jede förmliche Analyse, daher sie für die Praxis nicht sehr geeignet ist. Dasselbe Urtheil könnte man auch über die von Gossart[4]), Pelouze[5]) und Fremy[6]) empfohlenen Methoden

1) Vergl. Botté et Riffault, Traité de l'art de fabriquer la poudre, Paris 1814 (deutsche Ausgabe von Fr. Wolff, Berlin 1816 p. 127).

2) Journ. f. prakt. Chemie LII p. 300.

3) Jahresbericht 1857 p. 129.

4) Compt. rend. (1847) XXIV p. 21; Pharm. Centralbl. 1847 p. 371; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 958.

5) Compt. rend. (1847) XXIV p. 209; Annal. der Chemie u. Pharm. LXIV p. 399; Journ. für prakt. Chemie XL p. 324; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 958.

6) Annal. de Chimie et de Phys. (3) XX p. 133; Journ. f. prakt. Chemie LII p. 300.

der Salpeterprobe fällen, die sich auf die Umwandelung von Eisenoxydul in Eisenoxyd durch die aus dem Salpeter freigemachte Salpetersäure gründen.

Nach der schwedischen Salpeterprobe von Schwarz in Stockholm [1]), die man anwendet, um den von den Grundeigenthümern an die Krone abzuliefernden Salpeter zu probiren, schmilzt man den rohen Salpeter in einer Giesskelle über Kohlen und giesst ihn, sobald er fliesst, in kleine Blechkästchen, so dass das erstarrte Stück wenigstens 1 Zoll dick ist. Ist der erstarrte Salpeter rein, so ist er im Bruche strahlig und zwar gewöhnlich grobstrahlig. Eine Beimengung von 1,25 Proc. macht diesen schon weniger grobstrahlig; ein Zusatz von 2,5 Proc. bildet in der Mitte des geschmolzenen Salpeters einen Streifen, welcher nicht strahlig ist; sind gar 3,33 Proc. vorhanden, so zeigt der Salpeter nur noch an den Kanten einen strahligen Bruch. Diese Probe ist so schnell auszuführen, dass man bei Anwendung von drei Giesskellen bequem 30 Proben in einer Stunde machen kann. Ein Gehalt von 3 bis 4 Procent Natronsalpeter giebt nach R. Wild [2]) der Probe ein emailweisses Aussehen. Ist die schwedische Untersuchungsmethode zwar kurz, so ist sie auch nach Werther sehr ungenau und die Beurtheilung des Werthes einer Lieferung liegt ganz und gar in der Willkür des Einnehmers [3]). Werther machte Mischungen von sehr reinem Salpeter mit Chlornatrium in Porcellanschalen geschmolzen und fand den Bruch bei $^1/_2$ Proc. Chlornatrium noch strahlig, aber schon weniger, als bei reinem Salpeter, namentlich war der Glasglanz der strahligen Krystallflächen des reinen Salpeters ganz verschwunden und hatte einer milchweissen Farbe Platz gemacht. Dasselbe zeigte sich in noch höherem Grade bei Gemengen, welche 1—1,5 Proc. Chlornatrium enthalten. Aber bei einem Gehalte von 2 Proc. ist der Kuchen schon ohne allen strahligen Bruch. Wo liegt nun der Grund der Abschätzung des Rohsalpeters auf einen Gehalt zwischen $^1/_2$ und $1^1/_2$ Proc. Beimengung von Kochsalz? Es ist wol erklärlich, warum die schwedische Salpeterprobe nirgends anders Eingang gefunden hat, denn andere als tributpflichtige Lieferer würden sich die Feststellung des Werthes ihrer Lieferung nach dieser Methode schwerlich gefallen lassen.

In Oesterreich ist die vom Artillerieoberst Huss [4]) angegebene Prüfungsmethode des Rohsalpeters gesetzlich eingeführt. Sie beruht auf dem Satze, dass eine bestimmte Menge Wasser nur eine bestimmte Quantität Salpeter bei einer gewissen Temperatur gelöst enthalten kann.

1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. III p. 127.
2) Jahresbericht 1856 p. 88.
3) Journ. f. prakt. Chemie LII p. 303.
4) Huss, Jahrbuch des k. k. polytechn. Institutes in Wien, Bd. I p. 415; daraus in J. Scherzer's Lehrbuch der Militairchemie, Wien 1855 p. 282; Schrötter, Die Chemie, Wien 1847, Bd. I p. 423.

Man braucht daher nur durch Versuche zu bestimmen, bis zu welcher Temperatur Salzlösungen von verschiedener Concentration abgekühlt werden müssen, damit Salpeter sich auszuscheiden beginne, so ist man mit Hülfe folgender von Huss berechneter Tabelle im Stande, die Salpetermenge, welche in der zu untersuchenden Lauge enthalten ist, zu bestimmen. Nachstehende von Huss auf empirischem Wege gefundene Tabelle giebt an in der zweiten Spalte die Salpetermengen, welche bei der nachstehenden Temperatur in 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sein können, und in der dritten Spalte den Procentgehalt des untersuchten Salpeters an reinem Salpeter.

Temperatur, bei welcher die Krystallbildung beginnt.	Salpetermenge in 100 Gewichtstheilen Wasser.	Procentgehalt des untersuchten Salpeters an reinem Salpeter.	Temperatur, bei welcher die Krystallbildung beginnt.	Salpetermenge in 100 Gewichtstheilen Wasser.	Procentgehalt des untersuchten Salpeters an reinem Salpeter.
C.			C.		
10,00	22,27	55,7	17,81	30,00	75,0
10,31	22,53	56,3	18,12	30,36	75,9
10,62	22,80	57,0	18,43	30,72	76,8
10,93	23,00	57,7	18,75	31,09	77,7
11,25	23,36	58,4	19,06	31,46	78,6
11,56	23,64	59,1	19,37	31,83	79,6
11,87	23,92	59,8	19,68	32,21	80,5
12,18	24,21	60,5	20,00	32,50	81,5
12,50	24.51	61,3	20,31	32,97	82,4
12,81	24,81	62,0	20,62	33,36	83,4
13,12	25,12	62,8	20,93	33,75	84,4
13,43	25,41	63,5	21,25	34,15	85,4
13,75	25,71	64,3	21,56	34,55	86,4
13.81	26,02	65,0	21,87	34,96	87,4
14,37	26,32	65,8	22,18	35,38	88,4
14.68	26,64	66,6	22,50	35,81	89,5
15,00	26,96	67,4	22,81	36,25	90,6
15,31	27,28	68,2	23,12	36,70	91,7
15,62	27,61	69,0	23,46	37,15	92,9
15,93	27,94	69,8	23,75	37,61	94,0
16,25	28,27	70,7	24,06	38,08	95,2
16,56	28,61	71,5	24,37	38,55	96,2
16,87	28.95	72,4	24,68	39,03	97,6
17,18	29,30	73,2	25,00	39,51	98,8
17,50	29,65	74,1	25,31	40,00	100,0

Das bei dieser Probe befolgte Verfahren ist folgendes: Man löst 40 Theile des zu untersuchenden Salpeters in 100 Theilen Wasser (am besten 80 Grm. in 200 Kubikmeter Wasser), das früher bis auf 57° erwärmt wurde, senkt dann ein empfindliches Thermometer ein und beobachtet unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit die Temperatur, welche sie in dem Momente hat, in welchem der Salpeter in kleinen

Krystallen sich abzuscheiden beginnt. Wäre z. B. der Salpeter ganz rein, so würde die Krystallbildung bei 25¹/₄ C. beginnen; träte dagegen die Krystallisation erst bei 22,5° ein, so wären in den 100 Theilen Wasser nur 35,81 Theile Salpeter enthalten, was einem Gehalt von 89,5 Proc. an reinem Salpeter in dem untersuchten Salpeter entspricht.

Es liegt auf der Hand, dass man bei dieser Methode von der Voraussetzung ausgeht, der Kochsalzgehalt des zu untersuchenden Salpeters sei ohne Einfluss auf die absolute Löslichkeit des reinen Salpeters in Wasser. Die Erfahrung lehrt aber, dass eine bestimmte Quantität Wasser mehr Salpeter aufnimmt, wenn es Kochsalz enthält, als wenn es rein ist. Nach Longchamp nehmen 100 Theile einer bei 18° C. gesättigten Lösung von Salpeter in reinem Wasser, wenn nacheinander 5, 10, 20, 25 Theile Kochsalz hinzugefügt werden, um 0,75, 1,27, 1,83 und 2,58 mehr Salpeter auf. Diese Mengen werden aber nach der Methode nicht erkannt. Für die Praxis ist jedoch der hieraus hervorgehende Fehler von keiner Bedeutung. G. Werther[1]) prüfte die österreichische Salpeterprobe und fand sie nicht genau. F. Toel[2]) hat sie dagegen vollkommen bewährt gefunden und glaubt bei ihrer Prüfung auf zweierlei aufmerksam machen zu müssen: a) es ist vor Allem nothwendig, das richtige und vorgeschriebene Verhältniss zwischen Wasser und Salpeter zu nehmen, b) unumgänglich erforderlich ist es ferner, dass das Thermometer, womit man arbeitet, ganz genau mit dem von Huss gebrauchten stimmt, oder, wenn das nicht der Fall ist, dass man sich durch Versuche mit reinen Salpeterlösungen vergewissert, wie gross der Unterschied ist. G. Werther bedient sich sehr zweckmässig zur Ermittelung des Chlorgehaltes, so wie des Schwefelsäuregehaltes titrirter Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt. Die Lösungen sind so abgestimmt, dass jeder Theilstrich der Silberlösung 0,004 Gr. Chlor und jeder Theilstrich der Barytlösung 0,002 Gr. Schwefelsäure entspricht. Man kann nun entweder in derselben Lösung zuerst den Chlor- und hierauf sogleich den Schwefelsäuregehalt ermitteln, oder man kann in zwei besonderen Gläsern in verschiedenen Proben Chlor und Schwefelsäure bestimmen. Nach der Probe von Reich[3]) (die von H. Rose[4]) und von R. Fresenius[5]) als eine zuverlässige bezeichnet wird) erhitzt man 0,5 Grm. trockenen gepulverten Salpeter mit dem 4—6fachen Quarzpulver gemengt bis zum Dunkelrothglühen. Es wird alle Salpetersäure ausgetrieben und

1) Journal für prakt. Chemie LII p. 305.
2) Annal. der Chemie und Pharm. C p. 78; Dingl. polytechn. Journal CXLII p. 284.
3) Jahresbericht 1861 p. 224.
4) Jahresbericht 1862 p. 241.
5) Jahresbericht 1862 p. 241.

der Gewichtsverlust giebt den Gehalt des Salpeters an Salpetersäure. Schwefelsaure Salze und Chlorverbindungen werden bei der angegebenen Temperatur nicht zersetzt. Ist der Gewichtsverlust = d, so hatte man

d. 1,874 = Kalisalpeter,
d. 1,574 = Natronsalpeter.

Alex. Müller[1]) in Stockholm schlägt eine Probe vor, die sich darauf gründet, dass wenn für Kalium und Natrium, NO_6 = Cl genommen wird, die Verbindung für je ein Atom um 62—35,5 = 26,5 leichter wird. Das gewogene Nitrat wird mit concentrirter Salzsäure wiederholt zum Trocknen gebracht, bis alle Salpetersäure entfernt ist, der Rückstand wieder geglüht und gewogen.

Seitdem die Bereitung des Conversionssalpeters fabrikmässig betrieben wird, ist die Prüfung des Kalisalpeters auf Natronsalpeter Bedürfniss geworden. Unter den vielen in dieser Hinsicht vorgeschlagenen Proben seien die bewährten Methoden von Anthon[2]), Toel und Hoyermann[3]) und C. Nöllner[4]) angeführt.

Anthon's treffliches Verfahren[5]) beruht darauf, dass eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kalisalpeter in Wasser ein immer gleiches specifisches Gewicht zu erkennen giebt, sich dasselbe aber um so höher herausstellt, je mehr Natronsalpeter in dem Kalisalpeter sich findet. Eine bis 16,1° gesättigte Lösung von Kalisalpeter hat das spec. Gewicht von 1,140. Sie enthält in 100 Gewichtstheilen nahe 29 Gewichtstheile Salpeter; durch Zusatz von Natronsalpeter steigt das Gewicht in folgender Weise:

durch	1 Proc.	Natronsalpeter auf	1,142
,,	3 ,,	,,	1,147
,,	6 ,,	,,	1,153
,,	10 ,,	,,	1,161

Diese Zunahme erscheint im Ganzen jedoch zu gering, um die Probe recht und gefällig zu machen. Das Verfahren erhält eine weit grössere Genauigkeit, wenn man mit dem zu prüfenden Salpeter in der Art eine concentrirte Lösung bereitet, dass man denselben mit recht wenig Wasser zusammenbringt. Die Folge davon ist, dass das Wasser, indem es sich mit Kalisalpeter sättigt und einen grossen Theil desselben ungelöst zurücklässt, auch diesem letztern den Natronsalpeter entzieht und eine um so dichtere Lösung liefern muss, je grösser die angewendete Menge Salpeter im Verhältniss zum Wasser war. Wendet man hierbei zur Bereitung der concentrirten Salpeterlösung die doppelte

1) Jahresbericht 1860 p. 194.
2) Jahresbericht 1858 p. 152.
3) Jahresbericht 1856 p. 88.
4) Jahresbericht 1867 p. 241.
5) Vergl. dagegen die kritische Beleuchtung von Anthon's Verfahren durch Piccard und Cornu, Jahresbericht 1861 p. 222.

Menge Salpeter gegen das Wasser an, so ergeben sich bei 16,1 ° C. folgende specifischen Gewichte:

bei reinem Kalisalpeter	1,140 =	nahe 18 °	B.
„ 1 Proc. Natronsalpeter	1,163 =	„ 20,5 °	„
„ 3 „ „	1,195 =	„ 23,3 °	„
„ 6 „ „	1,217 =	„ 26 °	„
„ 10 „ „	1,242 =	„ 28,13 °	„
„ 40 „ „	1,436 =	„ 44 °	„
„ 45 „ „	1,464 =	„ 46 °	„
„ 47 „ „	1,475 =	„ 47 °	„

Die Zunahme des specifischen Gewichts ist so bedeutend, dass das Verfahren schon mit dem Araeometer ausführbar ist, da z. B. 10 Proc. Natronsalpeter schon eine Erhöhung des specifischen Gewichts um etwa 10 ° B. veranlasst und mithin schon mittelst desselben 0,5 Proc. Natronsalpeter im Kalisalpeter nachgewiesen werden kann. Bei Anwendung des Piknometers oder Tausendgranfläschchens ist es sogar möglich, selbst $^1/_{10}$ Proc. Natronsalpeters nachzuweisen. Um diesen Grad der Genauigkeit zu erreichen, ist es nothwendig, zu der zu bereitenden Lösung auf 2 Th. Salpeter nur 1 Th. Wasser zu nehmen. Die Gränze wo die anzuwendende Menge Wasser (das halbe Gewicht von dem zu prüfenden Salpeter) nicht mehr genügt, um allen in dem Kalisalpeter enthaltenen Natronsalpeter aufzulösen, ist bei 47 Proc. Natronsalpetergehalt. — Es ist klar, dass man sich vor der Prüfung von der Abwesenheit erheblicher Mengen von Chloralkalien zu überzeugen hat, um die Ueberzeugung zu haben, dass die Zunahme des specifischen Gewichtes ihren Grund in der That im vorhandenen Natronsalpeter und nicht in der Gegenwart von Chlornatrium oder Chlorkalium habe. Mit Hülfe der von Toel und Hoyermann angegebenen Probe kann man ebenfalls ein Gehalt an Natronsalpeter feststellen. Zu dem Ende hat man nur nöthig, den Krystallisationspunkt einmal der unveränderten, dann der mit kohlensaurem Kali gekochten Probe zu bestimmen. Ist die betreffende Temperatur gestiegen, so war Natronsalpeter vorhanden. Die Erhöhung der Krystallisationspunkte schreitet jedoch nicht im Verhältniss mit dem Zusatz von Natronsalpeter fort, deshalb ist das Quantum des vorhandenen Natronsalpeters auf diese Weise nicht festzustellen. C. Nöllner's Methode endlich ist darauf gegründet, dass der Kalisalpeter ein luftbeständiges leicht krystallisirbares, während der Natronsalpeter ein leicht zerfliessliches Salz ist. Enthält daher ein fraglicher Kalisalpeter in Pulverform auch nur 0,25, ja nur 0,12 Proc. Natronsalpeter, so kann man, wenn derselbe angefeuchtet und mehrere Stunden stehen gelassen wird, sicher sein, dass aller Natronsalpeter zerflossen ist. Bringt man nun solchen feuchten Salpeter in einen Trichter oder in eine Glasröhre und wäscht vorsichtig aus, so hat man allen Natronsalpeter in der zuerst durchgehenden

Flüssigkeit; dampft man diese wieder ein und benutzt wiederholt dieses Streben nach Krystallisation am Kalisalpeter und die Zerfliesslichkeit am Natronsalpeter, so concentrirt sich der ganze Natronsalpeter zuletzt in einem kleinsten Quantum Flüssigkeit, woraus mit Leichtigkeit durch Eindampfen auf einem Glastäfelchen die noch kleinere Menge Natronsalpeter, durch seine rhomboëdrische Form, namentlich durch sein verschiedenes optisches Verhalten unter dem Mikroskop mit Polarisationsapparat, von Kalisalpeter und Kochsalz sich unterscheiden lässt. Die einzige nicht genug zu empfehlende Vorsicht zum sicheren Gelingen dieser Methode, namentlich wenn nur Spuren vorhanden, wäre nur die, sich vorerst über das Verhalten der beiden Salze zu unterrichten. Krystallisirt nämlich ein Kalisalpeter mit etwas Natronsalpeter haltenden Tropfen, so krystallisirt immer zuerst Kalisalpeter und erst etwas später der Natronsalpeter, die Bildung von Kalisalpeterkrystallen geschieht aber noch immer fort, wodurch die Flüssigkeit specifisch leichter und fähig wird, vorher ausgeschiedenen Natronsalpeter wieder aufzulösen, so dass dem Beobachter die ganze Erscheinung leicht entgehen kann, wenn er derselben nicht etwa $^1/_4$ Stunde Zeit unausgesetzt schenken will. In Fabriken genügt nach Obigem meist nur die qualitative Analyse, sollte dieselbe aber quantitativ verlangt werden, so ist diese auch leicht durch Bestimmung des Kalium- und Salpetersäuregehalts der zuletzt erhaltenen Flüssigkeit zu erhalten. —

Chemisch reiner Kalisalpeter darf mit kohlensaurem Kali, Chlorbarium, salpetersaurem Silberoxyd und metantimonsaurem Kali keinen Niederschlag geben. Zieht Salpeter Feuchtigkeit aus der Luft an, so ist dies ein Zeichen, dass er Natronsalpeter enthält oder beim Schmelzen, wenn ein solches stattgefunden hat, zu stark erhitzt und theilweise zerstört worden ist. Wie R. Böttger gezeigt, ist fast aller Kalisalpeter des Handels durch salpetrigsauren Kali mehr oder weniger verunreinigt [1]).

§. 37.

Anwendung des Kalisalpeters.

Der Salpeter wird zu den mannichfaltigsten Zwecken angewendet; seine Hauptanwendungen sind folgende: 1) zur Fabrikation des Schiess- und Sprengpulvers und ähnlicher pyrotechnischer Präparate; 2) zur Darstellung der englischen Schwefelsäure und der Salpetersäure, obgleich er seit einer Reihe von Jahren in dieser Beziehung fast vollständig durch den weit vortheilhafteren Natronsalpeter ersetzt ist; 3) in der Glasfabrikation zum Reinigen der Glasmasse; 4) als Oxydations- und Flussmittel bei verschiedenen Metallarbeiten; als Flussmittel verwendet man

1) Polyt. Notizblatt 1868 p. 272.

häufig ein Gemenge von Salpeter mit Weinstein (zweifach weinsaurem Kali), welches Gemenge zuweilen vorher erhitzt wird. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Theil Salpeter mit 2 Theilen Weinstein, so entsteht der schwarze Fluss, d. i. ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit feinzertheilter Kohle. Erhitzt man gleiche Theile Salpeter und Weinstein, so erhält man den weissen Fluss, d. i. ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit unzersetztem Salpeter. Beide Vorschriften werden in den Gewerben häufig benutzt; da aber der Salpeter bei der ersten Vorschrift sämmtlichen Sauerstoff, bei der zweiten einen Theil desselben einbüsst, so ist es einleuchtend, dass der schwarze Fluss zweckmässiger durch Mengen von Potasche mit Russ, der weisse Fluss durch Mengen von Potasche mit etwas Salpeter dargestellt werden kann. Der schwarze Fluss wird benutzt, wenn Metalle nur umgeschmolzen werden sollen, der weisse dagegen, wenn sich ein Theil der Metalle oxydiren soll; 5) zum Einpökeln des Fleisches neben Kochsalz und zuweilen auch Zucker; 6) zur Bereitung des Schnellflusses und Knallpulvers. Der Schnellfluss von Baumé (poudre de fusion) ist ein Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 1 Theil Schwefelpulver und 1 Theil Sägespänen (am besten von harzreichem Holze); bringt man in dieses Gemenge eine Silber- oder Kupfermünze, so schmilzt diese, weil sich leicht schmelzbare Schwefelmetalle (Schwefelsilber und Schwefelkupfer) bilden. Das Knallpulver (poudre fulminant, *fulminating powder*) ist ein Gemisch von 3 Theilen Salpeter, 2 Theilen kohlensaurem Kali und 1 Theil Schwefel, welches in einem Blechlöffel über der Lampe erhitzt, heftig explodirt, indem es durch seine ganze Masse hindurch auf einmal zersetzt wird und grosse Quantitäten von Gas sich entwickeln:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Salpeter } 3\,KO, NO_5\\ \text{Potasche } 2\,KO, CO_2\\ \text{Schwefel } 5\,S\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{Stickstoffgas } 3\,N\\ \text{Kohlensäuregas } 2\,CO_2\\ \text{Schwefelsaures Kali } 5\,KO, SO_3\end{array}\right.$$

7) als Düngemittel in der Landwirthschaft; 8) zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate.

§. 38.

Salpeterstatistik.

Ueber die Statistik der Salpeterfabrikation und die Grösse des Salpeterverbrauches sind nur wenige zuverlässige Angaben vorhanden. Bis zum Jahre 1852 kam aller Salpeter, dessen die verschiedenen Länder Europas bedurften, aus Indien, dies war der sogenannte exotische Salpeter. Ein kleiner Theil des Bedarfs ward durch Auslaugen von natürlicher oder künstlicher Salpetererde gedeckt, dies nannte man inländischen Salpeter. Die grosse Zunahme des Pulververbrauchs in Folge des orientalischen Krieges und

der Ausführung grosser öffentlicher Arbeiten und die Abnahme der Zufuhr von indischem Salpeter, welche mit einem Ausgangszoll von 15 Frcs. auf 100 Kilogr. im Jahre 1856 von dem englischen Gouvernement in Indien angeordnet, coïncidirte, führten die Salpeterfabrikanten darauf, Chilisalpeter in Kalisalpeter umzuwandeln, wobei man sich der Kalisalze aus der Schlempekohle bediente. So entstand die Industrie des Conversionssalpeters. Der Export von indischem Salpeter (aus Bombay, Madras, Pegu) betrug

1860	1,6,460,300	Kilogr.
1861	1,5,690,150	,,
1862	2,2,162,400	,,
1863	2,0,238,250	,,
1864	2,2,259,840	,,
1865	2,7,244,360	,,
1866	2,9,322,420	,,

und genügte eben den Bedürfnissen der englischen Industrie. Die Salpeterplantagen und natürlichen Salpetergruben produciren noch heutigen Tages einen nicht unbedeutenden Theil des Salpeters in Russland, Schweden und Spanien, sie ist aber auf Null reducirt in Frankreich, Deutschland und in Belgien. Von der Industrie des Conversionssalpeters erheischt jährlich

Deutschland	8000,000	Kilogr. Salpeter
Frankreich	4000,000	,, ,,
Belgien	1000,000	,, ,,
Italien	2000,000	,, ,,
	15,000,000	Kilogr. Salpeter

zu deren Fabrikation 15,000,000 Kilogr. Chlorkalium von 80 Proc. gehören. Rechnet man hierzu die Menge Chlorkalium, welche zur Fabrikation von Alaun, chromsaurem und chlorsaurem Kali erforderlich ist, die man auf 5 Millionen Kilogr. schätzen kann, so hat man 20 Millionen Kilogr. (oder 400,000 Ctr.), welche die europäische Industrie jährlich bedarf. Vor der Erschliessung der Stassfurter Salzlager stammte das Chlorkalium hauptsächlich aus drei Quellen, nämlich:

von der Jodgewinnung, die in Frankreich	1,500,000 Kilogr.
,, ,, ,, ,, ,, Grossbritannien	1,200,000 ,,
aus der Schlempekohle der Rübenzuckerfabrikation	1,200,000 ,,
von der Verarbeitung des Meerwassers	400,000 ,,
	4,100,000 ,,

Chlorkalium. Die Produktion blieb also weit hinter dem Bedarf zurück und die Salpeterfabrikanten mussten neben dem Chlorkalium kohlensaures und schwefelsaures Kali anwenden. Mit dem Entstehen der Stassfurter Kalisalzindustrie änderte sich die Sachlage, die Produktion von Chlorkalium (zu 80 Proc.) betrug

1862	2,800,000	Kilogr.
1863	10,200,000	,,
1864	17,000,000	,,
1865	11,000,000	,,
1866	24,000,000	,,

Diese hatte eine Preisverminderung des Chlorkaliums aus Kelp und Tangen (100 Kilogr., die 50—55 Frcs. kosteten, sind gegenwärtig zu 21 Frcs. zu haben) und eine beträchtliche Preiserhöhung des Jodes zur Folge. Der Preis des Chlorkaliums (zu 80 Proc.) aus Schlempekohle sank von 45—50 Frcs. (1864) auf 17—18 Frcs. (1866) für 100 Kilogr. Die Fabrikation endlich des Chlorkaliums aus dem Meerwasser war nicht mehr lohnend. Der Salpeter endlich, der im Jahre 1862 noch 90 Frcs. (die 100 Kilogr.) kostete, ist gegenwärtig für 60 Frcs. zu haben. Eine weitere Folge der Stassfurter Fabrikation ist eine Entwerthung der Soda und eine Preisverminderung der englischen Ammoniaksalze.

Technik der explosiven Körper.

§. 39.

Das Schiess- und Sprengpulver[1]).

Allgemeines und Geschichtliches.

Das Schiesspulver (poudre de guerre, poudre à tirer, *gunpowder*) ist, wie Jedermann weiss, ein gekörntes Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle. Die gewöhnliche Angabe, dass Berthold Schwarz gegen das Ende des 13. Jahrhunderts das Schiesspulver erfunden habe, scheint um so weniger richtig zu sein, als man weiss, dass Salomon, König von Ungarn, bereits 1073 die Stadtmauern von Belgrad mit Kanonen (Donnerbüchsen) beschiessen liess und dass man schon im 12. Jahrhundert das Pulver zum Sprengen des Gesteins am Rammelsberge bei Goslar anwendete. Die Chinesen sollen das Schiesspulver schon in sehr früher Zeit (im 2. Jahrhundert unserer Zeitrechnung) gekannt, es aber nur zu Feuerwerk, namentlich zu Raketensätzen, nicht zum Kriegsgebrauch verwendet haben. Man ist gegenwärtig der Ansicht, dass das Schiesspulver zuerst durch die Saracenen aus Afrika nach Europa kam und hier im 13. und 14. Jahrhundert in seiner Zusammensetzung verbessert worden ist, was mit der Zeit, in welcher B. Schwarz gelebt haben soll, so ziemlich übereinstimmt. Ausser den Chinesen waren auch andere Völker Asiens mit dem Schiesspulver weit früher bekannt, als die Europäer. So sollen die Kanonen schon im Jahre 1008 unter den Hindus im Gebrauche gewesen sein. Unter der Regierung des Humajun verstanden die Muhamedaner schon den Gebrauch der

1) Literatur: Meyer, Vorträge über Artillerietechnik, Berlin 1830 Bd. I p. 3 (siehe auch Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie VI p. 383; X p. 527, 529; XIII p. 133; XVI p. 139; XVII p. 372); G. Werther, Die unorganische Chemie, II. Abtheil. Zur Artillerie- u. Ingenieur-Technik gehörige Gegenstände, Berlin 1852; K. Th. von Sauer, Grundriss der Waffenlehre. München 1867 (p. 102—133); ferner die Arbeiten von Bunsen u. Schischkoff, Károlyi, Linck, Abel, Heeren u. A. im Jahresbericht 1857 p. 130; 1858 p. 161; 1861 p. 232; 1863 p. 320; 1866 p. 238;

Artillerie. Die Portugiesen fanden nach ihrer Landung (1498) in Indien in den Händen der Eingeborenen schon Schiessgewehre. Auf der Bibliothek zu Oxford befindet sich unter den Handschriften des Doctors Mead das Buch eines Marcus Gräcus mit dem Titel περὶ τῶν πυρῶν (de compositione ignum), welches aus der Mitte des 9. Jahrhunderts stammen soll; in diesem Buche findet sich ein Gemisch von 2 Pfd. Kohle, 1 Pfd. Schwefel und 6 Pfd. Salpeter als: „ignes ad comburendos hostes" angegeben. Diese Vorschrift benutzte Albertus Magnus (Anfang des 13. Jahrhunderts), welcher in seinen Schriften von der Bereitung und Anwendung des Schiesspulvers ganz nach den Angaben des Marcus Gräcus spricht. Selbstständiger scheint Roger Baco das Schiesspulver gekannt zu haben. In offener Feldschlacht sollen sich zuerst die Engländer im Jahre 1346 in der Schlacht bei Crecy des Pulvers und der Artillerie bedient haben. Van Helmont (im 17. Jahrhundert) gab zuerst eine richtige Erklärung der Art und Weise seiner Wirkung.

Die treibende und schleudernde Kraft des Schiesspulvers gründet sich darauf, dass es bei seiner Entzündung ein grosses Gasvolumen liefert. Geht nun die Pulververbrennung in einem verschlossenen Raume (dem Ladungsraume) vor sich, so erleiden die Wände durch die grosse Menge der sich entwickelnden heissen Gase einen solchen Druck, dass sie unfehlbar zerreissen würden, wenn nicht, wie in dem Geschütz und der Handfeuerwaffe, die Einrichtung getroffen wäre, dass ein Theil der Wand, dort, wo die Kugel sich befindet, nachgiebt. Auf diese Weise wird das Projectil nach einer bestimmten Richtung hin fortgeschleudert. Das Pulver und mit ihm alle explosiven Körper stellen somit Kraftmagazine vor, in welchen die Kraft im Zustande der Spannung sich befindet und durch deren plötzliche Aufhebung sich die Kraft sofort äussert.

§. 40.

An ein möglichst vollkommen zusammengesetztes und hergestelltes Schiesspulver (es ist vor der Hand nur von dem Kriegs-, Jagd- und Scheibenpulver die Rede, da bei dem zum Sprengen angewendeten Pulver andere Verhältnisse obwalten) stellt man folgende Anforderungen: 1) das Gemenge muss aus solchen Mengenverhältnissen von Salpeter, Schwefel und Kohle bestehen, dass es bei der Explosion entweder ganz oder doch zum grössten Theil in gasförmige Produkte übergeht oder wenigstens alle Bestandtheile des Schiesspulvers, bei denen es überhaupt möglich und zweckdienlich ist, Gasform annehmen; 2) die Ausdehnung der entwickelten Gase muss die möglichst grösste sein, d. h. die Zersetzungstemperatur die möglichst höchste; 3) die Entwickelung der Gase darf jedoch nicht mit solcher Schnelligkeit stattfinden, dass

dadurch eine mechanische Zerstörung der Feuerwaffe herbeigeführt wird; es ist Gleichmässigkeit der Verbrennung erforderlich; 4) der nach der Explosion des Pulvers bleibende Rückstand soll das Material der Feuerwaffe nicht oder nur wenig chemisch angreifen; 5) das Pulver muss lange Zeit aufbewahrt werden können, ohne sich freiwillig zu zersetzen; 6) es muss weit transportirt werden können, ohne dabei erhebliche Mengen von Staub zu liefern; endlich 7) muss es auch zu verhältnissmässig billigem Preise hergestellt werden können.

Unter den Salzen, welche die Eigenschaft besitzen, mit Schwefel, Kohle und ähnlichen Substanzen gemengt, beim Entzünden grosse Mengen von Gasen zu entwickeln, giebt es nur zwei, nämlich die chlorsauren und die salpetersauren Salze. Erstere sind wegen der starken Explosionen, welche während ihres Mengens mit brennbaren Körpern stattfinden können, und wegen der Gefahr bei der Herstellung des Gemenges von der Anwendung zur Pulverfabrikation bisher ausgeschlossen worden. Von den salpetersauren Salzen eignen sich nur zwei zur Bereitung des Schiesspulvers, nämlich der Kalisalpeter und der Barytsalpeter. Obgleich gewisse salpetersaure Salze, wie der Natronsalpeter, bei gleichem Gewichte grössere Gasmengen liefern, das Ammoniaksalz sogar gänzlich in Gase und Dämpfe zerfallen würde, so muss von der Anwendung dieser Nitrate deshalb abgesehen werden, weil sie ein feuchtwerdendes, sogar zerfliessliches Pulver geben würden. Der Kali- und der Barytsalpeter verdanken ihre Anwendbarkeit zur Pulverfabrikation dem Umstande, dass sie bei geringen Herstellungskosten an der Luft unverändert bleiben, kein Krystallwasser enthalten und Zersetzungsprodukte liefern, unter denen kein Wasserdampf auftritt. Der Kalisalpeter ist im Allgemeinen bis jetzt das einzige in der Pulverfabrikation angewendete Nitrat. Versuche in grösserem Maassstabe mit Barytsalpeter haben ein ziemlich günstiges Resultat gegeben, indem das grössere Atomgewicht des Baryts im Vergleich zu dem Kali durch das höhere specifische Gewicht des ersteren compensirt wird. Ob das in neuester Zeit als Salpetersurrogat von Designolle[1]) vorgeschlagene pikrinsaure Kali wohlfeil genug beschafft werden kann, sei vorläufig dahingestellt.

Auch die Kohle ist nicht durch einen anderen brennbaren Körper zu ersetzen, indem keiner der letzteren Oxydationsprodukte giebt, welche, wie die der Kohle (das Kohlenoxyd und die Kohlensäure), bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig bleiben; selbst der Schwefel, allein und ohne Kohle angewendet, würde, obgleich er bei der Oxydation gasförmige schweflige Säure bildet, nicht anzuwenden sein, weil beim Abbrennen eines Gemisches von Schwefel und Salpeter sich nur sehr wenig schweflige Säure, dagegen schwefelsaures Kali, demnach ein fester

1) Moniteur scientifique 1868 p. 712.

Körper, bilden würde. Wozu ist nun der Schwefel nothwendig? Ein Gemisch von Kohle und Salpeter brennt nach dem Anzünden von selbst fort, es entweichen Stickstoffgas, Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas, während als Rückstand kohlensaures Kali bleibt ($KO, NO_5 + 3C = KO, CO_2 + CO_2 + CO + N$); ein grosser Theil der gasförmigen Produkte (nämlich 1 Aequivalent CO_2 und 1 Aequivalent O des Kalis) kommt demnach nicht zur Realisation und bleibt im festen Rückstande. Setzt man nun aber zu jenem Gemenge Schwefel, so verbindet sich derselbe mit dem Kalium zu Schwefelkalium, während 1 Aequivalent Kohlensäure frei wird, sich ferner ein zweites Aequivalent Kohlensäure durch Oxydation des Kohlenoxydes durch den Sauerstoff des Kalis bildet. Der Schwefel ist durch keinen andern brennbaren Körper zu ersetzen. Derselbe ist jedoch nicht blos unentbehrlich als ein chemisch wichtiger Bestandtheil, sondern auch vortheilhaft für den mechanischen Zusammenhang des Schiesspulvers.

§. 41.

Wie aus dem Vorstehenden erhellt, besteht wol hinsichtlich der quantitativen Mischung der Pulverbestandtheile kein Zweifel darüber, dass man zur Herstellung eines normalen Schiesspulvers (Kriegs-, Scheiben- und Jagdpulver) auf 1 Aequivalent Kalisalpeter ungefähr 1 Aequivalent Schwefel verwenden müsse, damit unter Abgabe sämmtlichen Sauerstoffs des Salpeters (der theoretischen Voraussetzung nach, die freilich mit den Resultaten der Versuche Bunsen's nicht, um so mehr aber mit denen der Versuche Craig's (siehe unten)[1]) in Einklang gebracht werden kann) Kaliummonosulfuret sich bilde. Jede grössere Menge von Schwefel wirkt nachtheilig, indem er entweder bei seinem Uebergange in Dampfform Wärme oder bei seiner Oxydation zu Schwefelsäure Sauerstoff bindet; ausserdem wirkt freier Schwefel durch Bildung von Schwefelmetall zerstörend auf das Material des Gewehres oder Geschützes ein. In Bezug auf die Quantität der Kohle könnte es zweifelhaft sein, ob man auf 1 Aeq. Salpeter 6 oder nur 3 Aeq. Kohle anzuwenden hätte, wenn es blos auf das Volumen des erzeugten Gases, nicht aber auch auf die bei der Zersetzung des Schiesspulvers stattfindende Temperatur ankäme.

Ein Schiesspulver, zusammengesetzt aus 1 Aeq. Salpeter, 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Kohle besteht aus

1 Aequ.	Kalium	= 39,2	in 100 Th. aus:		
1 ,,	Schwefel	= 16,0	74,84 Th.	Salpeter	
1 ,,	Stickstoff	= 14,0	11,84 ,,	Schwefel	
6 ,,	Sauerstoff	= 48,0	13,32 ,,	Kohle	(Nr. I)
3 ,,	Kohlenstoff	= 18,0	100,00		
		135,2			

1) Jahresbericht 1861 p. 232.

Mit dieser Zusammensetzung stimmt einigermaassen die der besseren Kriegs- und Jagdpulver überein. Die Sprengpulver dagegen (von der älteren Beschaffenheit) enthalten auf gleiche Aequivalente Salpeter und Schwefel 6 Aeq. Kohle; es besteht demnach ein solches Pulver (Nr. II) aus:

1 Aequ.	Kalium	= 39,2	in 100 Th. aus:		
1 ,,	Schwefel	= 16,0	66,03 Th.	Salpeter	
1 ,,	Stickstoff	= 14,0	14,05 ,,	Schwefel	
6 ,,	Sauerstoff	= 48,0	23,52 ,,	Kohle	(Nr. II)
6 ,,	Kohlenstoff	= 36,0	100,00		
		153,00			

Wie die neueren Analysen von Kriegs- und Jagdpulver darthun, ist obiges Verhältniss nicht für alle Fälle gültig. So besteht das von Bunsen untersuchte Pulver aus 8 Aeq. Salpeter, 6 Aeq. Schwefel, 12 Aeq. Kohlenstoff und 4 Aeq. Wasser [1]).

Was die Verbrennungsprodukte des Schiesspulvers betrifft, so erhielten Bunsen und Schischkoff, als sie das Pulver körnerweise unter einfachem Luftdrucke verbrannten, folgende Resultate. Das zu den Versuchen dienende Jagd- und Scheibenpulver war zusammengesetzt aus

Salpeter		78,99
Schwefel		9,84
Kohle	Kohlenstoff	7,69
	Wasserstoff	0,41
	Sauerstoff	3,07
	Asche	Spuren
		100,00

Der Pulverrückstand bestand aus

Schwefelsaurem Kali	56,62
Kohlensaurem Kali	27,02
Unterschwefligsaurem Kali	7,57
Schwefelkalium	1,06
Kalihydrat	1,26
Schwefelcyankalium	0,86
Salpeter	5,19
Kohle	0,97
Kohlensaurem Ammoniak	Spuren
Schwefel	Spuren
	100,055

Aus dieser Untersuchung folgt, dass der Pulverrückstand (Pulverschleim, crasse) wesentlich aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kali und nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, aus Schwefel-

1) Ein solches Pulver liefert bei der Entzündung:

$$\left.\begin{matrix} 8\,KO,\,NO_5 \\ 6\,S \\ 12\,C \\ 4\,HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 6\,KO,\,SO_3 \\ 2\,KO,\,CO_2 \\ 8\,CO_2 \\ 2\,CO + 4\,HO \end{matrix}\right.$$

kalium besteht. Für den **Pulverdampf** wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

Schwefelsaures Kali	65,29
Kohlensaures Kali	23,48
Unterschwefligsaures Kali	4,90
Schwefelkalium	—
Kalihydrat	1,33
Schwefelcyankalium	0,55
Salpeter	3,48
Kohle	1,86
Ammoniaksesquicarbonat	0,11
	100,00

Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass der Pulverrauch wesentlich ebenso wie der Pulverrückstand zusammengesetzt ist, nur ist der Schwefel und der Salpeter des Pulvers darin etwas vollständiger zu schwefelsaurem Kali verbrannt und statt des fehlenden Schwefelkaliums tritt kohlensaures Ammoniak auf.

Die **gasförmigen Verbrennungsprodukte** (die Pulverluft, souffle de la poudre) zeigen sich in 100 Volumen folgendermaassen zusammengesetzt:

Kohlensäure	52,67
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52
Stickoxydul	—
	100,00

Die **festen Verbrennungsprodukte** (Rückstand und Rauch), die sich mit vorstehenden Gasen bildeten, bestanden aus:

Schwefelsaurem Kali	62,10
Kohlensaurem Kali	18,58
Unterschwefligsaurem Kali	4,80
Schwefelkalium	3,13
Schwefelcyankalium	0,45
Salpeter	5,47
Kohle	1,07
Schwefel	0,20
Ammoniaksesquicarbonat	4,20
	100,00

Die Umsetzung, welche das Schiesspulver beim Abbrennen erleidet, lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

1 Grm. Pulver		
Salpeter		0,789
Schwefel		0,098
Kohle	C	0,076
	H	0,004
	O	0,030

giebt verbrannt

		Grm.		Kubikcentimeter.
Rückstand 0,680	KO, SO_3	0,422		
	KO, CO_2	0,126		
	$KO, S_2 O_2$	0,032		
	KS	0,021		
	$KC_2 NS_2$	0,003		
	KO, NO_5	0,037		
	C	0,007		
	S	0,001		
	$2 NH_4 O, 3 CO_2$	0,028		
Gase 0,314	N	0,099	=	79,40
	CO_2	0,201	=	101,71
	CO	0,009	=	7,49
	H	0,0002	=	2,34
	SH	0,0018	=	1,16
	O	0,0014	—	1,00
0,994				193,10

Für die Verbrennungswärme, d. h. für die Erhitzung in Centesimalgraden, welche 1 Gewichtstheil abbrennenden Pulvers in einem gleichen Gewicht Wasser erzeugt, fand man 643°, 9, eine Zahl, welche nach Vornahme der Correction auf 619°, 5 reducirt wird. Dividirt man letztere Zahl durch die specifische Wärme der Verbrennungsprodukte des Pulvers, so erhält man für die Temperatur der Flamme des frei in der Luft verbrennenden Pulvers 2993 ° C. Verbrennt man das Pulver in einem geschlossenen Raume, in welchem sich die Gase nicht ausdehnen können, so wird die Temperatur der Flamme eine andere. Man erhält diese Temperatur, wenn man die Verbrennungswärme durch die specifische Wärme bei constantem Volumen 0,185 dividirt. Man erhält auf diese Weise für die Flammentemperatur des Pulvers, dessen Gase in einem geschlossenen Raume entstehen und sich nicht frei ausdehnen können, 3340 ° C. Ein Pulver von der oben angegebenen Zusammensetzung, welches in einem Geschützlaufe hinter dem Geschosse explodiren und dabei die oben nachgewiesene Zersetzung erleiden würde, kann in Folge des bei der Verbrennung unvermeidlichen Wärmeverlustes niemals einen Druck auf die Geschützwandung ausüben, welcher eine Höhe von 4300 Atmosphären erreicht.

Was das Maximum des mechanischen Effektes, d. h. die theoretische Arbeit des Pulvers betrifft, so fanden die Verfasser, dass 1 Kilogr. des untersuchten Pulvers, wenn es die oben angegebene Zersetzung erleidet, eine theoretische Arbeit von 67,410 Meterkilogr. liefert.

J. Linck[1]) erhielt bei der Untersuchung des württemberger Kriegspulvers nach der Methode von Bunsen und Schischkoff von 1 Grm. 0,6415 Grm. Rückstand, 0,3551 Grm. = 218,33 Kubikcentimeter gasförmige Produkte, nämlich:

1) Jahresbericht 1859 p. 184.

Stickstoff	75,72	Kubikcentimeter
Kohlensäure	113,86	,,
Kohlenoxyd	9,45	,,
Wasserstoff	3,56	,,
Schwefelwasserstoff	15,67	,,
Sauerstoff	0,09	,,
	218,35	Kubikcentimeter.

B. F. Craig[1]) (in Washington) hat durch directe Versuche bestätigt, was Seite 116 schon hervorgehoben wurde, dass beim Abbrennen des Pulvers unter hohem Drucke, also in Gewehren, Geschützen u. s. w., andere Produkte auftreten, als beim Abbrennen unter keinem Drucke, als dem der Atmosphäre. Er fand den Rückstand in einem Gewehrlaufe, den sogenannten Pulverschleim, unmittelbar nach dem Abschiessen des Gewehres, vorzugsweise aus Schwefelkalium bestehend, dessen Lösung durch ein wenig Schwefeleisen grün gefärbt war, während das Pulver, wenn es auf die Weise verbrannt wird, wie bei dem Untersuchungsverfahren von Bunsen und Schischkoff, vorzugsweise schwefelsaures Kali und kohlensaures Kali hinterlässt.

Mittelst eines einfachen und wie es scheint recht zweckmässigen Apparats sind von dem amerikanischen Capitain T. J. Rodman[2]) Versuche zur directen Ermittelung der Spannung (des Drucks) der Pulvergase in Geschützrohren angestellt worden. Der Apparat besteht aus einem kleinen durchbohrten Cylinder (die Bohrung etwa 1 Centim. weit), in welchem ein Kolben (Stempel, Piston) verschiebbar ist, der vorn eine Stahlspitze trägt. Vor dieser Spitze befindet sich in dem Cylinder ein kleiner, an einer Schraube befestigter und durch diese stellbarer Kupferblock. Der Cylinder wird in ein durch die Geschützwandung gehendes Bohrloch geschraubt; bei der Explosion des Pulvers im Rohre wirken die entwickelten Gase auf den Kolben, schieben denselben vorwärts und drücken die Stahlspitze mehr oder weniger tief in das Kupfer ein. Der Kupferblock und die Stahlspitze werden dann unter einen geeigneten Hebelapparat gebracht und es wird der Druck ermittelt, welcher erforderlich ist, die Spitze bis zu derselben Tiefe in das Kupfer zu drücken. Die Versuche mit dem Apparate haben die vorauszusehende Steigerung der Spannung (des Drucks) durch Vergrösserung der Pulverladung bei gleichbleibendem Gewichte des Geschosses und durch Vergrösserung des Gewichts des Geschosses bei gleichbleibender Pulverladung bestätigt, und sie haben die mehr als einfach proportionale Zunahme der Spannung in Geschützen von grösserem Kaliber erwiesen, weil in diesen die Verbrennungstemperatur höher und der Verlust an Wärme durch Leitung geringer ist. Bei constantem Gewichte des Geschosses war der Druck am Geschützboden auf

1) Jahresbericht 1861 p. 232.
2) Dingler's polyt. Journ. 1863 Bd. CLXVII p. 21.

den Quadratzoll 17,500 Pfund, wenn die Pulverladung 4 Pfund betrug, 24,000 Pfund bei 8 Pfund Pulver, 39,000 Pfund bei 12 Pfund Pulver. Eine Pulverladung von 8 Pfund erzeugte mit einem Geschosse von resp. 40, 60, 80 Pfund einen Druck von resp. 17,500, 35,000, 38,500 Pfd. Der stärkste, in einer Kanone beobachtete Druck war 100,000 Pfund auf den Quadratzoll; in einer zwölfzölligen Bombe mit vierzölliger Höhlung und einer Oeffnung von nur 0,1 Zoll zum Ausströmen der Gase war aber der Druck 185,000 Pfund pro Quadratzoll. Auffallend ist die Beobachtung, dass in einem Geschützrohre der Druck, welcher begreiflich am Boden des Rohres am stärksten ist, in der Mitte des Rohres bedeutend abnimmt; dann wieder bedeutend steigt und hierauf allmälig sich wieder vermindert.

Die grosse Verschiedenheit in den Angaben über die Zusammensetzung des Schiesspulvers in den verschiedenen Lehr- und Handbüchern mag zum Theil in einer nicht immer motivirten Abänderung des Mischungsverhältnisses, zum Theil aber auch in ungenauen Analysen ihren Grund haben. Bedenkt man, dass in vielen Fabriken eine Kohle angewendet wird mit durchschnittlich 93,04 Proc. Kohlenstoffgehalt, in anderen mit 84,88 Proc. Kohlenstoffgehalt, so ergiebt sich, dass zu einer Angabe der Zusammensetzung des Pulvers auch die genaue Angabe der Kohlenstoffmenge der Kohle gehört.

Weltzien[1]) fand mit Berücksichtigung der Zusammensetzung der Kohle und des Wassergehaltes des Schiesspulvers folgende Zusammensetzung:

Kanonenpulver.

		Badisches.	Preussisches.	Bayerisches.	Französ.
Salpeter		72,94	73,58	72,50	73,74
Schwefel		12,01	12,45	12,62	13,60
Wasser		2,25	1,89	1,62	2,88
Kohle	Kohlenstoff	10,65	10,12	11,73	10,29
	Wasserstoff	0,49	0,83	0,73	0,58
	Sauerstoff und Asche	1,66	1,33	1,35	—
		100,00	100,00	100,00	101,09

Jagdpulver.

		Deutsches.	Englisches.
Salpeter		76,95	79,36
Schwefel		11,52	10,63
Wasser		3,60	0,90
Kohle	Kohlenstoff	9,58	8,76
	Wasserstoff	0,48	0,60
	Sauerstoff und Asche	—	—
		102,13	100,25

1) Annal. der Chemie und Pharm. XC p. 137.

Károlyi[1]) und Linck[2]) gelangten bei der Analyse von österreichischem Geschützpulver (a) und Musketenpulver (b) und württembergischen Musketenpulver (c) zu folgender Zusammensetzung:

		(a)	(b)	(c)
Salpeter		73,78	77,15	74,70
Schwefel		12,80	8,63	12,45
Wasser		—	—	0,60
Kohle	Kohlenstoff	10,88	11,78	9,05
	Wasserstoff	0,38	0,42	0,41
	Sauerstoff und Asche	2,13	2,07	2,79
		99,97	100,05	100,00

Das Spreng- oder Grubenpulver ist äusserst verschieden zusammengesetzt. Nach den Untersuchungen von A. Streng[3]) und seinen Schülern Bierwirth, Bruns, Kuhlemann und Oberbeck zeigten die verschiedenen Sorten des in den Harzer Gruben gebräuchlichen Sprengpulvers folgende Zusammensetzung:

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Salpeter	66,36	63,12	62,00	63,87	61,94	64,32
Kohle	20,95	19,18	20,53	18,52	20,04	17,76
Schwefel	11,75	16,44	15,91	16,24	16,56	16,24
Wasser	0,94	1,30	1,54	1,35	1,33	1,67
	100,00					

Seit einigen Jahren tauchen als Sprengpulver Mischungen von heterogenster Zusammensetzung auf, von denen einige ihres billigen Preises und ihrer kräftigen Wirkung wegen sich grosse Verbreitung zu verschaffen gewusst haben, so z. B. das Haloxylin, aus einem Gemenge von Kohle, Natronsalpeter und Blutlaugensalz bestehend, und das Dynamit, ein Gemisch von Nitroglycerin (siehe weiter unten) mit Infusorienerde. Einige Beispiele davon mögen in beifolgender Tabelle ihre Stelle finden.

1) Jahresbericht 1863 p. 309.
2) Jahresbericht 1859 p. 184.
3) Jahresbericht 1857 p. 132 u. 133.

	Grubenpulver.	Saxifragin.	Nichtexplodirendes Sprengpulver.	Bennet's Sprengpulver.	Neumeyer's Sprengpulver.	Ehrhardt's Sprengpulver.	Budenberg's Sprengpulver.	Pyronone.	Borlinetto's Pulver.	Pulver von Casthelaz und Designolles.
Kalisalpeter	—	2,0	56,22	65,0	75,0	12,25	78,0	—	40,0	—
Natronsalpeter	66,68	—	18,33	—	—	—	—	52,5	—	—
Barytsalpeter	—	76,0	—	—	—	—	Seignettesalz 4,0	—	—	—
Holzkohle	—	22,0	14,14	18,0	18,75	49,0	10,0	—	—	80
Schwefel	11,77	—	9,68	10,0	Schwefelblumen 6,25	—	8,0	20,0	—	—
Lohe	18,71	—	—	—	—	—	—	27,5	—	—
Gerbsäure	—	—	-	—	—	24,50	—	Pikrinsäure	40,0	20 Pikrinsaures Kali
Wasser	2,81	—	1,62	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	—	—	—	7	—	—	—	—	—	—
Chlorsaures Kali	—	—	—	—	—	14,25	—	Zweifachchromsaures Kali	34,0	—

§. 42.

Materialien zur Fabrikation des Schiesspulvers.

Die Materialien zur Fabrikation des Schiesspulvers, Salpeter, Schwefel und Kohle, müssen von der grössten Reinheit sein.

Der Salpeter muss frei von Chlornatrium und salpetersaurem Natron sein (vergl. Seite 107). In Frankreich treibt man bei der Raffination des Rohsalpeters die Reinigung so weit, bis der Salpeter, mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geprüft, nur noch einen Gehalt von $^1/_{3000}$ Kochsalz anzeigt. Auf dem königlichen

Pulverwerke zu Waltham-Abbaye bei London geht die Raffination bis zu dem Grade, dass er auf Silberlösung kaum merklich reagirt.

Der zur Pulverfabrikation benutzte Schwefel ist Stangenschwefel, welcher aus sicilianischem Schwefel durch Destillation dargestellt worden ist. Er ist von den nachtheiligen Beimengungen, Arsen und Selen, befreit und ist nur mechanisch durch Abfälle von den Wänden der Destillirräume (Schwefelkammern) und durch die Verpackung verunreinigt. Man reinigt ihn durch Umschmelzen in emaillirten eisernen Gefässen, Abschäumen und Abschlagen der unteren Rinde nach dem Erkalten. Man lässt den geschmolzenen Schwefel langsam erstarren, damit er krystallinisch werde, in dessen Folge er die spätere Zerkleinerung erleichtert. Rohe Schwefelblumen sind wegen ihres Gehalts an schwefliger Säure und Schwefelsäure zur Pulverfabrikation nicht anwendbar, eben so wenig der aus Lösungen gefällte Schwefel (Schwefelmilch), welcher häufig nach dem Verbrennen einen nicht flüchtigen Rückstand giebt. Obgleich Schwefelblumen und Schwefelmilch durch sorgfältiges Auswaschen genügend rein darzustellen wären, so ist es doch in ökonomischer Beziehung zweckmässiger, sich des destillirten Schwefels zu bedienen. Der Schwefel soll, wie bereits erwähnt, nicht nur bei der Zersetzung des Pulvers eine chemische Wirkung ausüben, er soll auch die Consistenz des Pulvergemenges vermehren und das Zerfallen desselben verhindern.

§. 43.

Die zur Pulverfabrikation nöthige Kohle muss sorgfältig ausgewählt werden, weil hauptsächlich von der Kohle die Eigenschaften des Schiesspulvers abhängen, da zur Zersetzung des mit Schwefel gemengten Salpeters 3 Aequivalente oder 13,3 Proc. Kohlenstoff (nicht Kohle) erforderlich sind. Die in der Pulverfabrikation angewendete Kohle ist aber kein reiner Kohlenstoff, sondern erhält ausser Aschenbestandtheilen und hygroskopischem Wasser auch noch Wasserstoff und Sauerstoff, welche bei der Herstellung der Kohle niemals vollständig beseitigt werden können und ausserdem nicht ohne Nachtheil für andere, für die Pulverherstellung erforderliche Eigenschaften der Holzkohle bis zum Minimum ausgetrieben werden dürfen. Die wasseranziehende Eigenschaft der Holzkohle wird je nach dem Darstellungsverfahren vergrössert oder verringert. Die Hygroskopicität der Kohle ist theils eine Folge ihrer porösen Beschaffenheit, theils auch in dem Vorhandensein von kohlensaurem Kali zu suchen. Eine grössere Menge jener Beimengungen der Holzkohle, welche bei der Explosion Gasform annehmen, vermag den Effekt des Schiesspulvers dergestalt zu vergrössern, dass ein nachtheiliger Einfluss auf die Wände des Gewehres oder Geschützes wahrzunehmen ist. Von dem specifischen Gewichte der an-

gewendeten Holzkohle hängt zum grossen Theile die Geschwindigkeit ab, mit welcher bei der Entzündung des Pulvers die Zersetzung durch die ganze Masse sich verbreitet, es hängt ferner davon auch das specifische Gewicht des Pulvers ab, und das specifische Gewicht ist erfahrungsgemäss von grossem Einflusse auf die Gasmenge, die sich durch die Zersetzung des Pulvers erzeugt.

Die Art und das Alter des Holzes, die Verkohlungsmethode und die bei derselben angewendete Temperatur sind Faktoren, die bei der Pulverfabrikation von Wichtigkeit sind. Ein durchweg rationelles Verfahren der Fabrikation des Schiesspulvers ist begreiflicher Weise dann erst möglich, wenn es gelungen sein wird, eine Methode der Verkohlung einzuführen, welche nach Belieben durch ein und denselben Brand homogene Kohlen von constanter Beschaffenheit und bestimmtem Kohlenstoffgehalt liefert. Alsdann wird es möglich sein, die Menge des Schwefels und Salpeters mit dem Kohlenstoff der Kohle in atomistische Beziehung zu bringen und Pulver zu fabriciren, welche einander gleich und fest bestimmten Verbindungen ähnlich sind, deren Effekt, gleich wie bei stöchiometrisch zusammengesetzten Körpern, im Voraus bestimmt und erkannt werden kann. „Die bis jetzt befolgten Fabrikationsmethoden des Pulvers — sagt Violette — hat uns die Alchemie als Erbstück überliefert; es ist nunmehr Zeit, dass die Chemie der Gegenwart diese Methode mit den Fortschritten der Wissenschaft in Einklang bringe.“

Um eine für die Pulverfabrikation taugliche Kohle darzustellen, hat man die möglichst vollständigste Entfernung von Wasserstoff und Sauerstoff und die Erreichung des grössten specifischen Gewichtes anzustreben. Ersteres lässt sich durch anhaltende und hohe Temperatur, letzteres durch die Anwendung von hartem Holze erreichen. Da eine derartige Kohle schwer zu zerkleinern ist und an Leichtentzündlichkeit verloren hat, so zieht man ein weiches Holz und eine daraus dargestellte schwarze Kohle vor, welche von dem zur Verkohlung benutzten lufttrocknen Holze gegen 25 bis 26 Gewichtsprocente beträgt. In einigen Ländern wendet man in der Pulverfabrikation die Roth- oder Röstkohle, auch Rothholz genannt (charbon roux), an, in anderen Ländern zieht man die schwarze Kohle vor. Um die Aschenmenge der Kohle zu vermindern, wird das zu verkohlende Holz in der Periode geschnitten, in welcher die geringste Saftcirculation stattfindet; es werden ferner dabei diejenigen Theile entfernt, welche, wie die Rinde, die jüngeren Zweige und die Blätter, durch reichlichen Gehalt an Mineralbestandtheilen sich auszeichnen. Man will es auch vortheilhaft gefunden haben, das Holz jahrelang der Witterung ausgesetzt zu lassen oder in fliessendes Wasser zu legen oder endlich mit Wasserdämpfen zu behandeln.

Unter den Vegetabilien eignen sich zur Pulverkohle am besten

solche Substanzen, welche, wie Flachs und Hanf, ausgebildete Bastfasern besitzen. In England verkohlt man vorzugsweise Holz von Weiden, Erlen und Faulbaum (in der Pulverfabrik von Waltham-Abbaye dient die Kohle von Weiden und Erlen zum Kanonenpulver, die von Faulbaum zu feinem Jagdpulver), in Belgien und Frankreich fast nur Faulbaumholz, aber auch Holz der Linde, Erle, Weide, Pappel und Rosskastanie, in Oesterreich Hundsbeer-, auch Erlen- und Haselholz, in Preussen Faulbaumholz, in Spanien Flachs, Hanf, Weinreben, Weiden, Oleander und Taxus, in Italien nur Hanf, in Schweden Erlenholz.

Das von Proust angewendete Mittel, um eine Kohle auf ihre Anwendbarkeit zur Pulverfabrikation zu prüfen, bestand in Folgendem: Er mengte 12 Gran Kohle und 72 Gran Salpeter und brachte das Gemenge in eine kleine kupferne Röhre; oben auf das Gemenge schüttete man etwas Jagdpulver und befestigte an den oberen Rand der Röhre eine Korkscheibe, welche die Röhre auf einem mit Wasser gefüllten Gefäss schwimmend erhielt. Nach ihm verbrennt ein Gemenge von 72 Gran Salpeter mit

12 Gran Kohle von	in Sekunden	und hinterlässt einen Rückstand von
Hanfstengel	10	12 Gran
Goldwurz	10	12 ,,
Weinrebe	12	20 ,,
Kichererbsenstengel	13	21 ,,
Fichtenholz	17	30 ,,
Faulbaumholz	20	41 ,,
Spindelbaumholz	21	27 ,,
Haselstaude	23	30 ,,
Maisstengel	25	38 ,,
Kastanienholz	26	36 ,,
Nussbaumholz	29	33 ,,
Maiskörner	55	43 ,,
Koks	50	45 ,,
Zucker	70	48 ,,

Kohlen von Stärkemehl, Cerealien, Reis, Haidekraut und sogenannten Proteïnsubstanzen (Eiweiss, Blut etc.), Leder, demnach jede thierische Kohle, verbrennen nicht mehr in der Röhre. Alle Gräser sind, weil sie grosse Mengen von Kieselerde enthalten, von der Anwendung zur Pulverkohle ausgeschlossen. Wie in der Pulverfabrik zu Spandau ausgeführte Versuche gezeigt haben, beruht der nachtheilige Einfluss von der Kohle beigemengtem Glanzruss auf einem Vorurtheil. Steinkohle, Braunkohle, Anthracit, Graphit und Koks sind in Folge ihrer Dichtigkeit in der Pulverfabrikation nicht anwendbar.

§. 44.

Die Darstellung der Pulverkohle kann nicht in Meilern vorgenommen werden, weil die Erde, womit man die Meiler bedeckt, sich

mit der Kohle vermengen und dadurch grosse Nachtheile herbeiführen würde. Man verkohlt deshalb in Gruben, Oefen oder durch Destillation.

Die Verkohlung in Gruben findet nur noch selten Anwendung. Die Kohlenausbeute ist sehr verschieden; nach Dumas geben 400 Bündel Holz zu 15 Kilogr. (zusammen 6000 Kilogr. Holz) 950 bis 1000 Kilogr., demnach 16—17 Proc. Pulverkohle. In Frankreich verkohlt man das Holz in gusseisernen Kesseln, welche nach dem Verlöschen der Flamme mit einem Deckel aus Eisenblech verschlossen werden. In Spanien stellt man die Kohle durch Verkohlen von Hanf in Gruben, ehedem auch in Töpfen, welche man bis an den oberen Rand in die Erde eingrub, her. In dem Dorfe Toboso verfertigte man früher zu diesem Behufe grosse Töpfe von 100—200 Ctrn. Capacität.

In Preussen verfährt man auf nachstehende Weise: Die von der Rinde befreiten Zweige von gleicher Dicke und ziemlich gleichem Alter werden in lufttrockenem Zustande, in welchem sie ungefähr 14—15 Proc. Wasser enthalten, in gusseisernen Cylindern, welche horizontal in einem Ofen eingemauert sind, der Verkohlung unterworfen. Je zwei dieser Cylinder liegen über einer Feuerung. Fig. 17 zeigt den Aufriss,

Fig. 17.

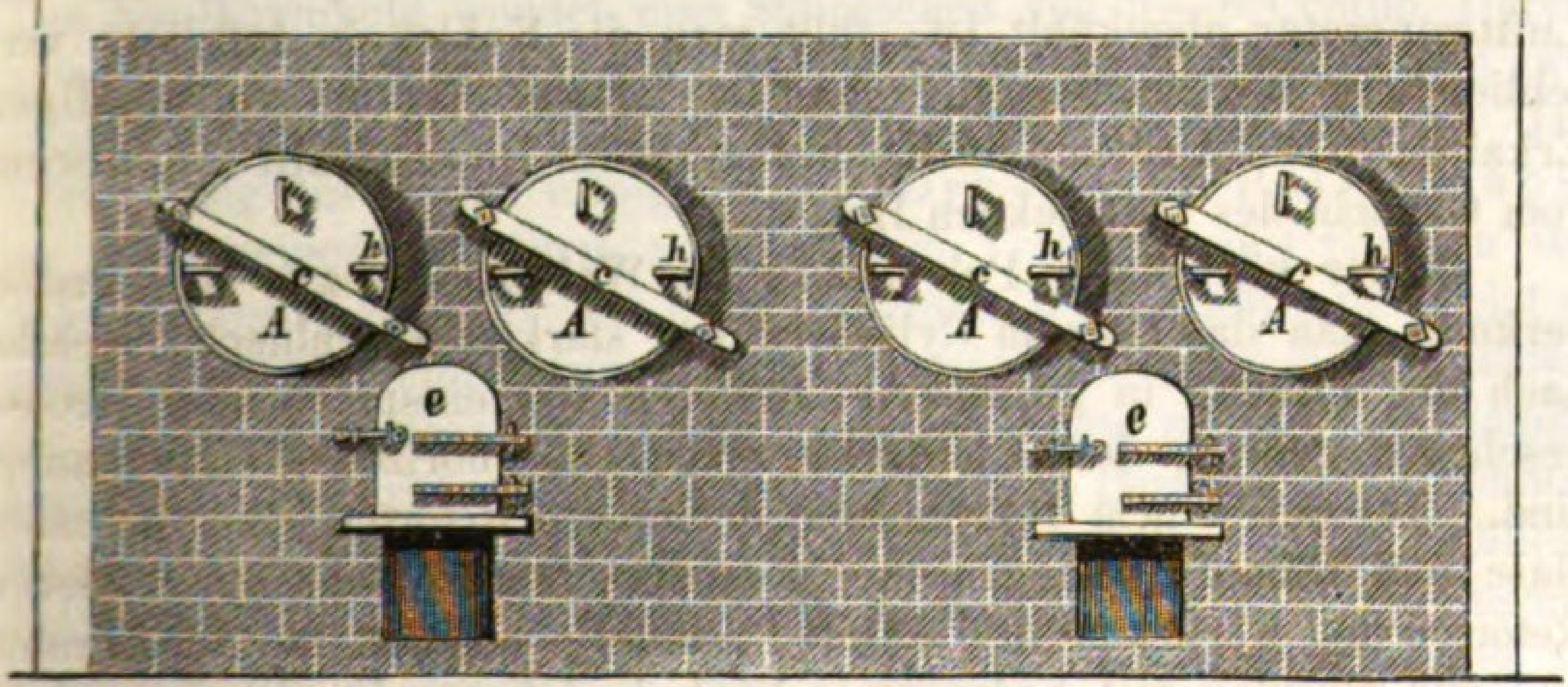
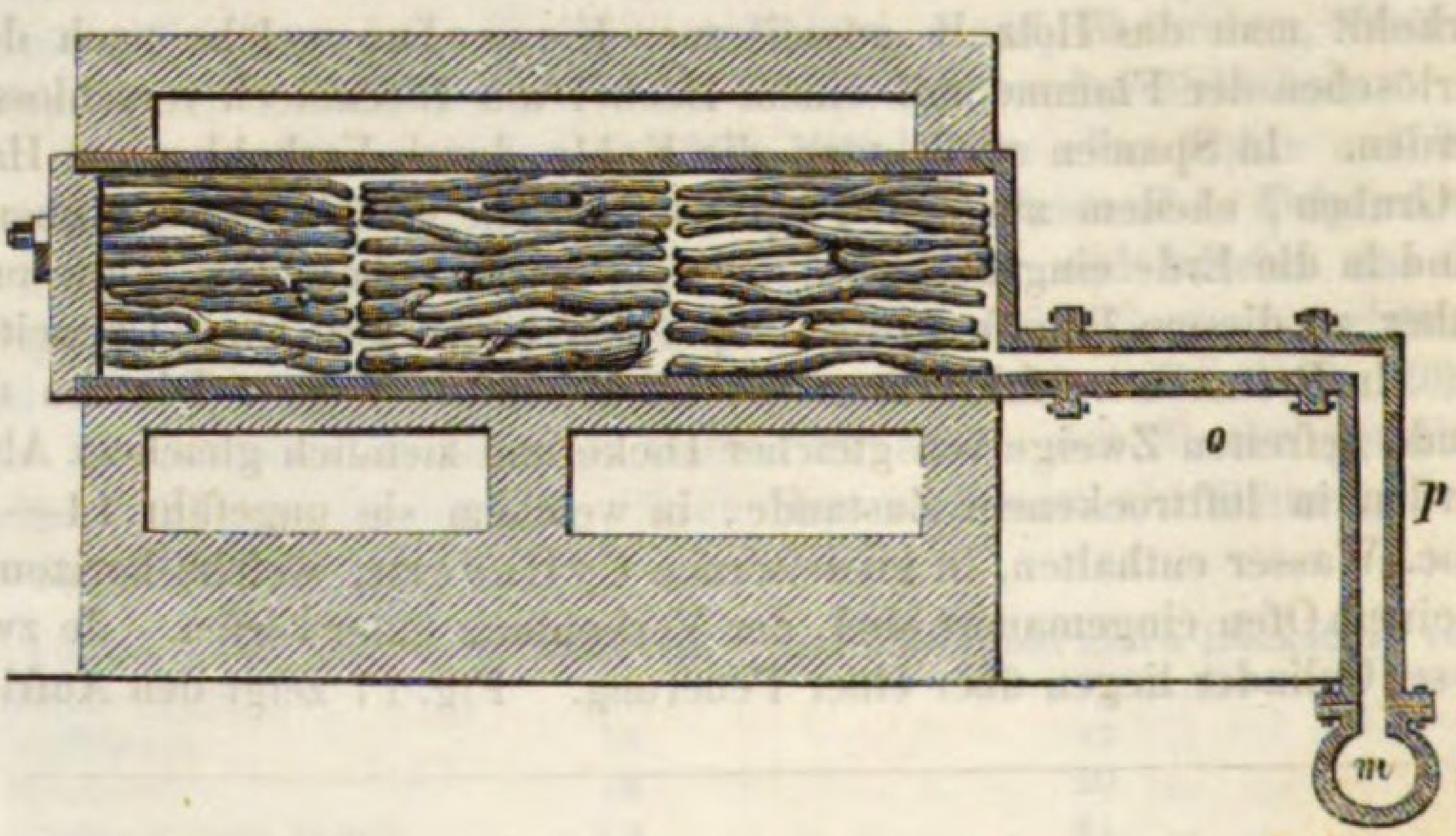


Fig. 18 den Querdurchschnitt eines solchen Verkohlungsofens. Die Cylinder liegen an drei Stellen auf dem Mauerwerke auf und werden von der Flamme umspült. Die vordere Cylinderöffnung wird durch den mit der Handhabe *h* versehenen Deckel *A* geschlossen und durch die Spreizen *c* fest angedrückt. Von dem Boden des Cylinders geht auf der anderen Seite ein rechtwinkeliges Rohr *op* ab, durch welches die gasförmigen und flüssigen Produkte der trocknen Destillation entweichen. Letztere condensiren sich und fliessen durch einen langen Canal *m* nach einem Reservoir. Ein jeder Cylinder wird mit mehr als

2 Centnern Holz beschickt, welches bei allmälig gesteigerter Temperatur in 10—12 Stunden verkohlt ist. Gegen das Ende der Operation wird die Verbindung des Cylinders mit dem Canal *m* aufgehoben, damit die flüchtigen Produkte ungehindert entweichen können, ausserdem würde sich die Kohle mit einer asphaltähnlichen Masse überziehen und

Fig. 18.



dadurch schwer entzündlich werden. Sobald der Cylinder bis zur Lufttemperatur abgekühlt ist, füllt man die Kohlen in luftdicht verschliessbare Blechkasten und lässt sie darin bis zum vollständigen Erkalten. Die Ausbeute an Kohle beträgt im Durchschnitt 25 Procent vom Gewicht des lufttrocknen Holzes.

In der königlichen Pulverfabrik zu Waltham-Abbaye bei London verkohlt man das Holz in Cylindern von starkem Eisenblech, welche nach der Füllung in gusseiserne Retorten von entsprechender Grösse geschoben werden, deren je drei in einem Ofen horizontal eingemauert sind. Die aus einem Rohransatze der innern Retorten ausströmenden Gase und Dämpfe gelangen in ein entsprechendes Rohr der äusseren Retorten und werden so in die Oefen geleitet, woselbst sie verbrennen und zur Heizung mit beitragen. Nach beendigter Destillation zieht man die beweglichen Retorten aus den unbeweglichen heraus und stürzt die Kohle noch rothglühend in grosse Blechcylinder, welche dann sogleich verschlossen werden und worin die Kohle bis zum völligen Erkalten bleibt.

Wenn man gleich nach vorstehender Methode eine von mechanischen Verunreinigungen, wie z. B. Sand, gänzlich freie Kohle gewinnt und die gasförmigen und flüssigen Produkte (Holzessig, Theer u. s. w.) verwerthen kann, so sind doch mit der Anwendung der Cylinderverkohlung folgende Mängel verknüpft: das Holz wird ungleichmässig in den

verschiedenen Theilen des Verkohlungscylinders erhitzt, weshalb man aus einem und demselben Verkohlungscylinder stärker und schwächer gebrannte Kohlen erhält (nach Violette findet man darunter Kohlen mit 70 und solche mit 76 Procent Kohlenstoffgehalt); auch bleibt ein kleiner Theil der flüssigen Verbrennungsprodukte in dem Cylinder zurück, welche durch die fortgesetzte Einwirkung der Wärme in eine schwer entzündliche glänzende Kohle verwandelt werden, die sich an den Holzkohlenstückchen festsetzt. Da man in den meisten Pulverfabriken diese durch Glanzruss verunreinigten Kohlen für ungeeignet zur Pulverfabrikation hält und deshalb ausscheidet, entsteht ein Verlust am Ertrage.

Die genannten Nachtheile sind nach Violette[1]) vollständig zu umgehen, wenn man das Holz durch überhitzten Wasserdampf in schwarze Kohle verwandelt. Der in der Pulverfabrik von Esquerdes bei St. Omer angewendete Apparat ist Bd. I p. 702 (Fig. 186) abgebildet und beschrieben. Violette erhielt bei der Verkohlung der einzelnen Holzarten die in nachstehender Tabelle (S. 130) angegebenen Kohlenmengen.

Ueber die Darstellung von Pulverkohle mit Hülfe von Wasserdämpfen hat auch E. Kahl[2]) in Dresden Versuche angestellt. Das Material der Pulvermühle in Dresden ist theils Faulbaum-, theils Erlenholz. Die Faulbaumkohle dient zur Fabrikation von Kriegspulver, die Erlenkohle zur Fabrikation von Exercirpulver zu blinden Schüssen. Von Faulbaumholz wendet man Stämmchen von 3—6 Centim. Durchmesser an, welche von Rinde und Bast befreit und hierauf ein bis zwei Jahre in Schuppen aufbewahrt werden, ehe man sie verkohlt. Die Verkohlung des Holzes erfolgt in der Dresdener Pulvermühle im Allgemeinen nach dem gewöhnlichen Verfahren in Cylindern von Schwarzblech, man steigert die Temperatur sehr allmälig und heizt so lange, bis Theer und Holzessig ziemlich aufgehört haben sich zu bilden, die abziehenden Gase von weisser Farbe sind und mit weisser Flamme brennen. Dies tritt nach 6 bis 7 Stunden, vom Beginn der Verkohlung an gerechnet, ein; man entfernt dann das Feuer vom Roste, schliesst die Zugöffnungen und lässt die Kohle je nach Maassgabe der Witterung noch 16 bis 24 Stunden in den Cylindern, worauf sie gänzlich abgekühlt ist. Die so erhaltene Pulverkohle bildet lange, stumpfeckige, feste, glatte Stücke von dunkler Schieferfarbe, ist mit vielen Querrissen versehen, aber ohne Längenrisse, bricht, ohne zu splittern und zeigt auf dem Bruche noch deutlich das Fasergewebe des Holzes, ist leicht zerreiblich und giebt auf blauem Papier einen dunkelschwarzbraunen

1) Journal für prakt. Chemie, LIV p. 313; Dinglers polytechn. Journal CXXI p. 102.

2) Jahresbericht 1856 p. 440.

Verkohlung verschiedener Holzarten:

Verkohlung bei 300°.			Verkohlung bei 300°.		
Nr.	Holzart, bei 150° getrocknet.	Procentische Ausbeute an Kohlen	Nr.	Holzart, bei 150° getrocknet.	Procentische Ausbeute an Kohlen.
1	Kork	62,80	37	Johannisbeerstrauch	35,66
2	Ebenholz	54,30	38	Mispelbaum	35,57
3	Vermoderte Weide	52,17	39	Kirschbaum	35,53
4	Satiney	52,00	40	Espe	34,87
5	Holz von Herculanum	49,69	41	Baguenaudier (Blasenbaum)	34,85
6	Stroh	46,99	42	Epheu	34,75
7	Eiche	46,09	43	Weissdorn	34,70
8	Taxus	46,06	44	Platane	34,69
9	Mahagoni	44,89	45	Aepfelbaum	34,69
10	Bois de lettre	44,25	46	Ulme	34,59
11	Eisenholz	43,75	47	Hainbuche	34,44
12	Wachholder	43,07	48	Eller	34,40
13	Guajac	41,86	49	Berberis	34,28
14	Meerfichte	41,48	50	Stehginster	34,24
15	Pappel (Blätter)	40,95	51	Birke	34,17
16	Pappel (Wurzel)	40,90	52	Pflaumenbaum	34,06
17	Fichte (pin sauvage)	40,75	53	Sykomore	33,76
18	Agaricus (salicis)	40,64	54	Ahorn	33,75
19	Buchsbaum	40,44	55	Weide	33,74
20	Alizier	40,35	56	Faulbaum	33,61
21	Lärchenbaum	40,31	57	Robinia	33,42
22	Palmbaum	39,49	58	Cornus sanguinea	33,36
23	Thuja canad.	39,44	59	Ginster	33,33
24	Hanfstengel	39,22	60	Esche	33,28
25	Clematis	38,83	61	Quittenbaum	33,28
26	Binsen	38,46	62	Haselstaude	32,79
27	Kokosbaum	37,93	63	Vogelbeerbaum	32,70
28	Baumwolle	37,41	64	Stechpalme	32,21
29	Hollunder	37,31	65	Hartriegel	32,05
30	Aylanthe	37,27	66	Schneeball	32,03
31	Hagebuttenstrauch	37,21	67	Birnbaum	31,88
32	Geisblatt	36,96	68	Linde	31,85
33	Spindelbaum	36,60	69	Flieder	31,84
34	Weinstock	36,53	70	Bigonia	31,33
35	Kastanienbaum	36,06	71	Pappel (Stamm)	31,12
36	Cytisus	36,01	72	Kastanienbaum	30,86

Strich; sie brennt ruhig und ohne Rauch mit einem sehr kleinen blauen oder gelblichen Flämmchen. Der Ertrag des lufttrockenen Faulbaumholzes an Kohle schwankt zwischen 26,4 und 28,5 Procent und beträgt

im Mittel 27,4 Procent. E. Kahl fand, dass an der Luft gelegene Kohle aus der Luft Gase (hauptsächlich Sauerstoff) in solcher Menge aufnahm, dass in der bei 150° getrockneten Faulbaumkohle auf 93,02 Theile Kohle noch 2,82 Theile Gase vorhanden waren, welche selbst bei 270° nicht entfernt werden konnten. Dass diese Gasmenge von wesentlichem, jedenfalls von günstigem Einflusse auf den Effect des Pulvers sein muss, liegt auf der Hand.

Die in der Dresdner Pulvermühle erhaltene Faulbaumkohle hat folgende Zusammensetzung:

Ort, woher die Kohlen entnommen.	Zusammensetzung, mittlere.		Gesammtmittel.	
Kohlen von vorn und oben im Cylinder; Temperatur niedrig	Kohlenstoff	81,94		
	Wasserstoff	3,27		
	Sauerstoff	13,41		
	Asche	1,38		
Kohlen aus der Mitte des Cylinders	Kohlenstoff	90,74	Kohlenstoff	87,96
	Wasserstoff	2,60	Wasserstoff	2,64
	Sauerstoff	5,03	Sauerstoff	7,82
	Asche	1,63	Asche	1,58
Kohlen von hinten und unten im Cylinder; Verkohlungstemperatur am höchsten	Kohlenstoff	91,20		
	Wasserstoff	2,06		
	Sauerstoff	5,02		
	Asche	1,72		

Die hieraus ersichtliche ungleiche Zusammensetzung der Kohlen eines Brandes übt auf die Beschaffenheit des Schiesspulvers keinen nachtheiligen Einfluss aus. Man mengt nämlich die Kohlen von verschiedenen Stellen des Cylinders und führt dadurch in das Schiesspulver eine Kohle von gleicher mittlerer Zusammensetzung ein.

Die aus Faulbaumholz durch Dampf von 350° dargestellte schwarze Kohle (a) zeichnet sich durch Weichheit, Zerreiblichkeit und dadurch vor der Cylinderkohle aus, dass keine Spur von Glanzruss sich an derselben vorfindet. Das Gewicht derselben betrug 30,2 bis 30,4 Procent vom Gewicht des lufttrockenen Holzes. Der Volumenertrag berechnet sich zu 59,27 Procent Faulbaumkohle, bei höherer Temperatur als 350° durch Dampf dargestellt, zeigte sich in allen Theilen des Cylinders von gleicher Zusammensetzung, sowol bei der Eintrittsstelle des Dampfes (b), als auch bei der Austrittsstelle des Dampfes aus dem Cylinder:

Zusammensetzung der Kohlen (Dampfkohlen):

	a.		b.	c.
Kohlenstoff	76,00	75,06	82,95	82,91
Wasserstoff	3,91	4,09	3,10	3,26
Sauerstoff	18,58	19,51	12,28	11,98
Asche	1,51	1,34	1,67	1,85

Es folgte überhaupt aus den vergleichenden Versuchen Kahl's, 1) dass die Dampfverkohlung eine vollkommen gleichmässig zusammengesetzte schwarze Kohle liefert, während die schwarzen Cylinderfaulbaumkohlen im Kohlenstoffgehalt schwanken; 2) dass bei Anwendung von überhitzten Wasserdämpfen zur Darstellung von schwarzer Kohle die flüchtigen Destillationsprodukte vollständig aus dem Apparate entfernt werden, so dass keine Spur von Theer und Glanzruss in derselben zu finden ist, während bei der Cylinderverkohlung stets die ausgesuchten Stücke in den Rissflächen noch mit Glanzruss bedeckt sind. Die ungleichmässige Zusammensetzung der Kohlen hat im Königreiche Sachsen bis jetzt nicht Veranlassung gegeben, mit der Cylinderverkohlung unzufrieden zu sein. Selbst der Mittelertrag von 27,4 Procent fordert eher zur Beibehaltung, als zur Abschaffung der Cylinderverkohlung auf. Im Allgemeinen fordern wol weder der Ertrag noch die Eigenschaften von Dampf- und Cylinderkohlen auf, sich für die eine oder die andere Art der Verkohlung mit Bestimmtheit zu entscheiden; die Entscheidung kann demnach nur von den Fabrikationskosten abhängen.

Bei der durch die Cylinderverkohlung dargestellten, destillirten Kohle wechselt die Zusammensetzung je nach der angewendeten Verkohlungstemperatur. Es hat sich durch zahlreiche Versuche herausgestellt, dass man aus dem verschieden procentigen Rückstand nach der Verkohlung auf die Zusammensetzung der Kohle schliessen kann. In den Pulverfabriken Preussens ist nach Werther die Kohlenausbeute in Procenten aus lufttrockenem Holze der Ausdruck für die mit den gewünschten Eigenschaften für die Pulverfabrikation versehene Kohle. Die Zusammensetzung der Pulverkohlen ist folgende:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Nach Abzug der Asche, Kohlenstoff.
25procentige Kohle	89,73	2,79	3,922	93,04
26 ,, ,,	87,847	3,05	5,354	91,26
27 ,, ,,	85,392	3,113	7,774	88,7
28 ,, ,,	81,341	2,9	9,947	86,36
29 ,, ,,	81,155	2,889	11,092	85,3
31 ,, ,,	79,939	3,495	10,742	84,88

Die Rothkohle (vergl. Bd. I p. 701), meist eine 35- bis 40procentige Kohle, enthält 70 bis 72 Procent Kohlenstoff. Das in neuerer Zeit in den Fabriken des Vereins für chemische Industrie in Mainz beim Verkohlen von Buchenholz erhaltene Rothholz steht in der Mitte zwischen Rothkohle und Holz und besteht nach Fresenius[1]) aus

1) Journ f. prakt. Chemie CIII p. 88.

Kohlenstoff	52,66
Wasserstoff	5,78
Sauerstoff	36,64
Asche	0,43
Wasser	4,49
	100,00

Es möchte vielleicht zur Fabrikation des Sprengpulvers sich eignen.

§. 45.

Die mechanische Darstellung des Pulvers.

Die mechanische Darstellung des Pulvers — es ist hier wesentlich von dem Jagd-, Scheiben- und Gewehrpulver die Rede — zerfällt in folgende acht Operationen: 1) das Pulverisiren der Materialien; 2) das Mischen derselben; 3) das Anfeuchten des Pulversatzes; 4) das Verdichten desselben; 5) das Körnen und Sortiren des Pulvers; 6) das Poliren desselben; 7) das Trocknen und 8) das Ausstäuben des Pulvers.

1. Das Pulverisiren der Materialien. Die Menge der zur Fabrikation des Pulvers anzuwendenden Materialien richtet sich nach der Art und dem Zwecke des herzustellenden Pulvers. In den französischen Pulvermühlen [1]) wendet man gegenwärtig folgende Sätze an:

	Jagdpulver mit			
	Schwarzkohle	Rothkohle	Gewehrpulver.	Grubenpulver.
Salpeter	78	76,9	75	62
Schwefel	12	13,5	12,5	18
Kohle	10	9,6	12,5	20

Die in Bayern eingeführten Pulversorten sind

a) das Jagd- und Scheibenpulver, aus 76 Th. Salpeter, 10 Th. Schwefel und 14 Th. Kohle zusammengesetzt, mit rundem Korne in 6 verschiedenen Grössen dargestellt;

b) das neue Gewehrpulver für die gezogenen Infanteriegewehre ist Jagdpulver Nr. 3 bis 4;

c) das Musketenpulver, aus 75 Th. Salpeter, $12^1/_2$ Th. Schwefel und $12^1/_2$ Th. Kohle bestehend und für die glatten Gewehre bestimmt, hat eckiges Korn, ebenso das gleich zusammengesetzte, aber gröbere d) Geschützpulver; e) Minenpulver wird nicht eigens bereitet, sondern verdorbenes (d. h. zu kurz werfendes) Geschützpulver dazu verwendet.

Das Pulverisiren oder Zerkleinern der Materialien kann auf dreierlei Weise geschehen, entweder

a) durch die Pulverisirtrommeln, oder
b) durch Walzmühlen, oder endlich
c) durch Stampfmühlen.

1) Dictionnaire de Chimie industrielle, Paris 1864 III p. 326.

a) Das Zerkleinern der Materialien mit Hülfe der Pulverisirtrommeln (Breihtrommeln) wurde zuerst am Ende des vorigen Jahrhunderts in Folge des ausserordentlichen Bedarfs an Schiesspulver durch die französischen Revolutionskriege angewendet. Es eignet sich dieses Verfahren (Revolutionsverfahren) sehr gut zum Pulverisiren der Pulverbestandtheile, indem es bequem ist, fördert und keinen Staub erzeugt. Die dazu angewendeten Trommeln (Fig. 19 und 20 zeigen die wesentlichsten Theile dieses Apparates) bestehen aus zwei starken Holzscheiben *a*, welche durch Bretter zu einem hohlen Cylinder oder einer Trommel *A* verbunden sind. Im Innern befinden sich vorspringende Leisten *t*, durch welche die herabfallenden Kugeln aufgehalten werden. Die Trommel ist inwendig mit Leder überzogen. Man bringt die zu pulverisirende Substanz mit einer gewissen Anzahl bronzener Kugeln (gobilles) von ungefähr 1 Centimeter Durchmesser durch die Thüre *m* in die Trommel, die auf einer Axe *B* ruht, um dieselbe drehbar ist und sich in einem hölzernen Kasten befindet, an dessen unterer Seite ein Schlauch angebracht ist, durch welchen die pulverisirte Substanz in ein untergestelltes Fass *C* gelangt. Damit die Bronzekugeln in der Trommel bleiben und nicht mit herausfallen, wird anstatt der massiven Thüre ein grobes Sieb eingesetzt.

Fig. 19.

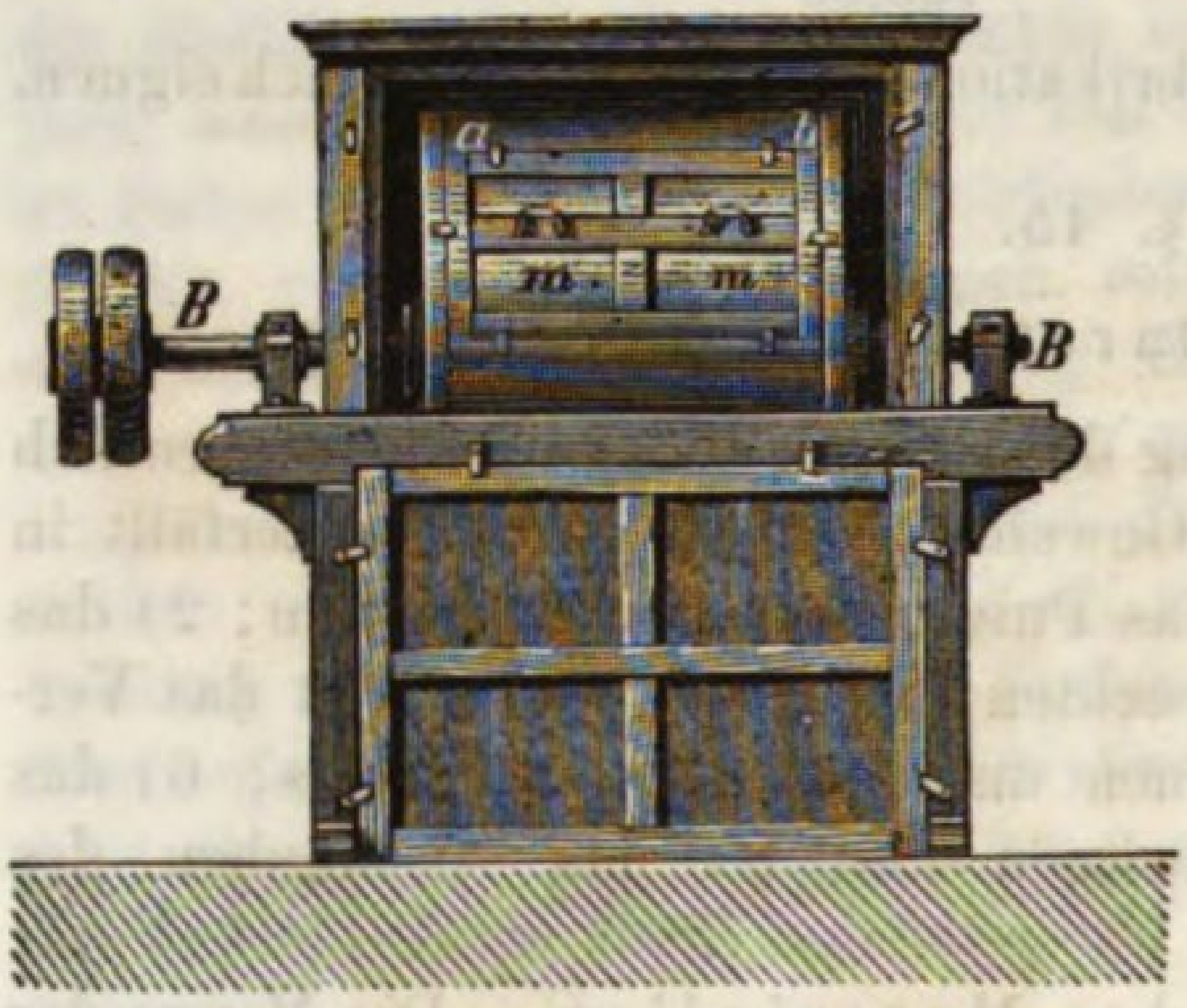
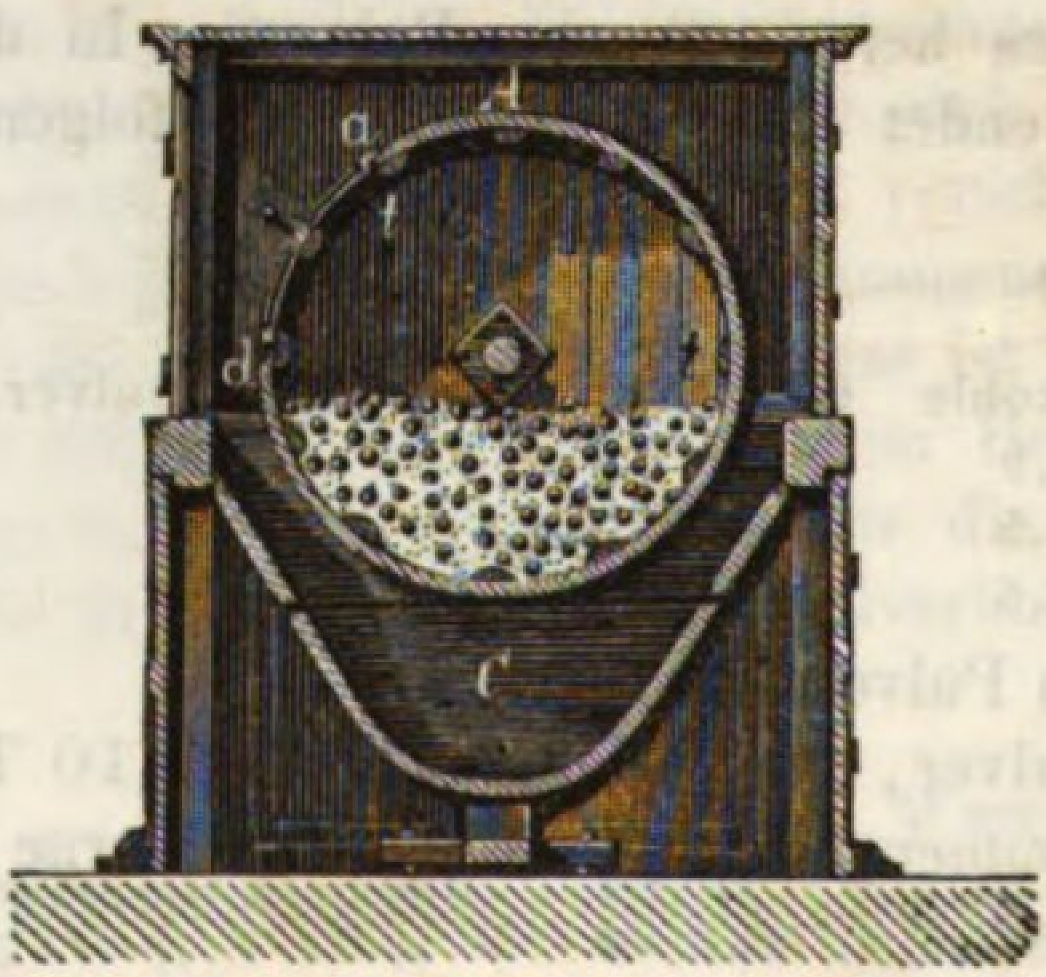


Fig. 20.



Man pulverisirt nun Kohle und Schwefel (jeden dieser Körper für sich), da der in Gestalt von Salpetermehl erhaltene Salpeter schon die nöthige Feinheit besitzt. Nach Werther werden in Preussen 160 Pfund Schwefel oder Kohle bei 10 Umdrehungen in der Minute mit 200 Bronzekugeln in drei Stunden zerkleinert. 100 Pfund Kohle enthalten etwa 80—90 Gramm von den Kugeln abgescheuerte Bronze beigemengt. Der für sich nur schwierig zu pulverisirende Schwefel wird mit einer kleinen Menge Salpeter zusammen zerkleinert.

b) Die Zerkleinerung auf Koller- oder Walzmühlen mit vertikal auf einem Bodensteine umlaufenden schweren Walzen ist gegenwärtig sehr gebräuchlich. Die Einrichtung dieser Mühlen wird aus Fig. 21 und Fig. 22 deutlich werden. Der Bodenstein aus grauem dichten Kalksteine ist im Boden eingelassen. In seiner Mitte dreht sich eine vertikale Axe *b*, an welcher sich zwei horizontale Arme *a*, *a* befinden. Letztere dienen senkrecht liegenden Mühlsteinen oder Läufern (aus Kalkstein oder Marmor oder sehr hartem Holz oder Kupfer oder Gusseisen, im letztern Falle mit einem Ringe aus Bronze umgeben) zu Axen, so dass dieselben auf dem Bodensteine wie Räder im Kreise umlaufen. Sie wirken demnach nicht nur drückend, sondern auch schleifend und zerreissend. Der Durchmesser der Mühlsteine beträgt 1—2,1 Meter, ihr Gewicht 3 bis 50 Centner. Angebrachte Schaber *S* bringen die Masse stets wieder in die Bahn der Steine zurück.

Fig. 21.

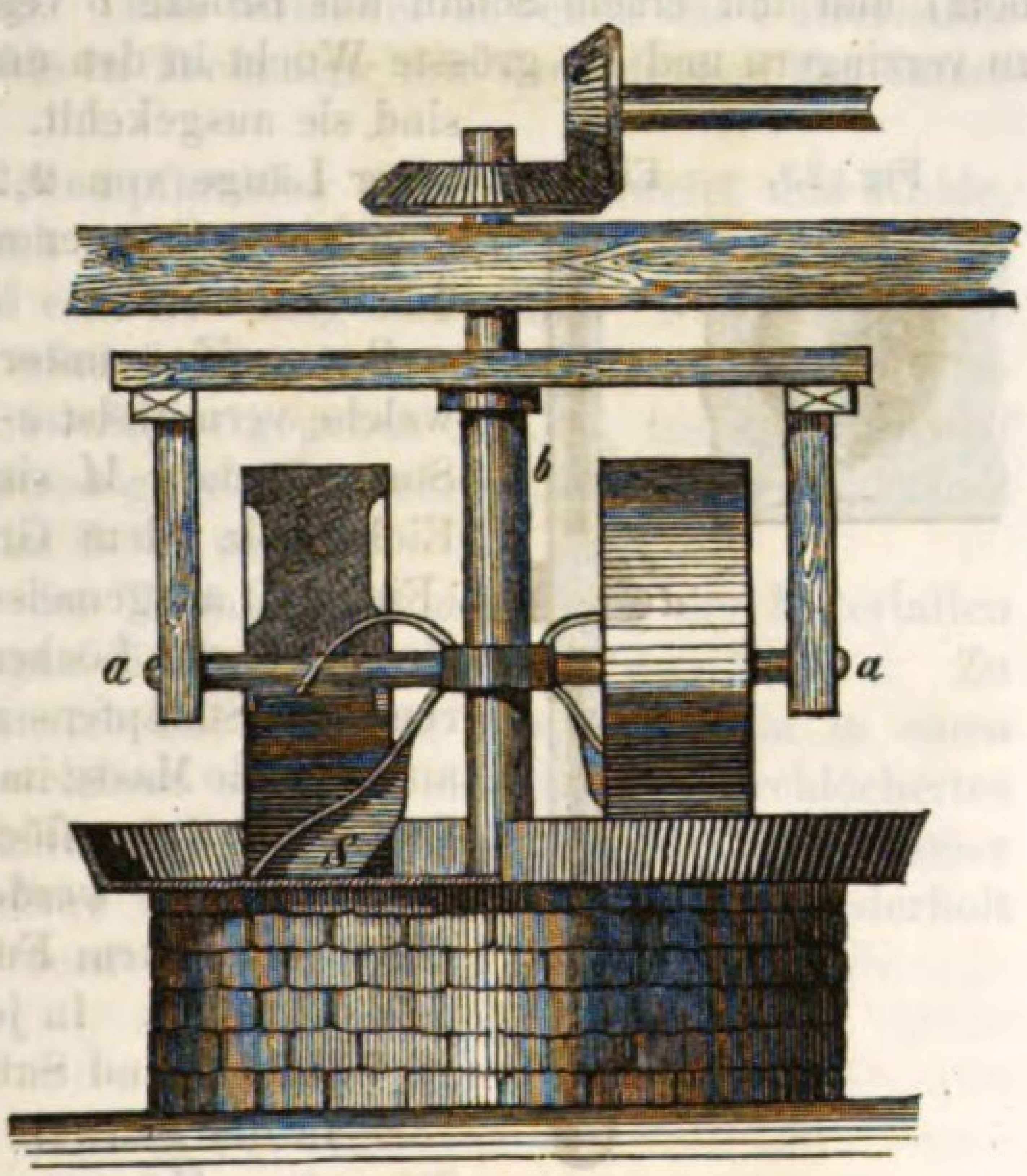
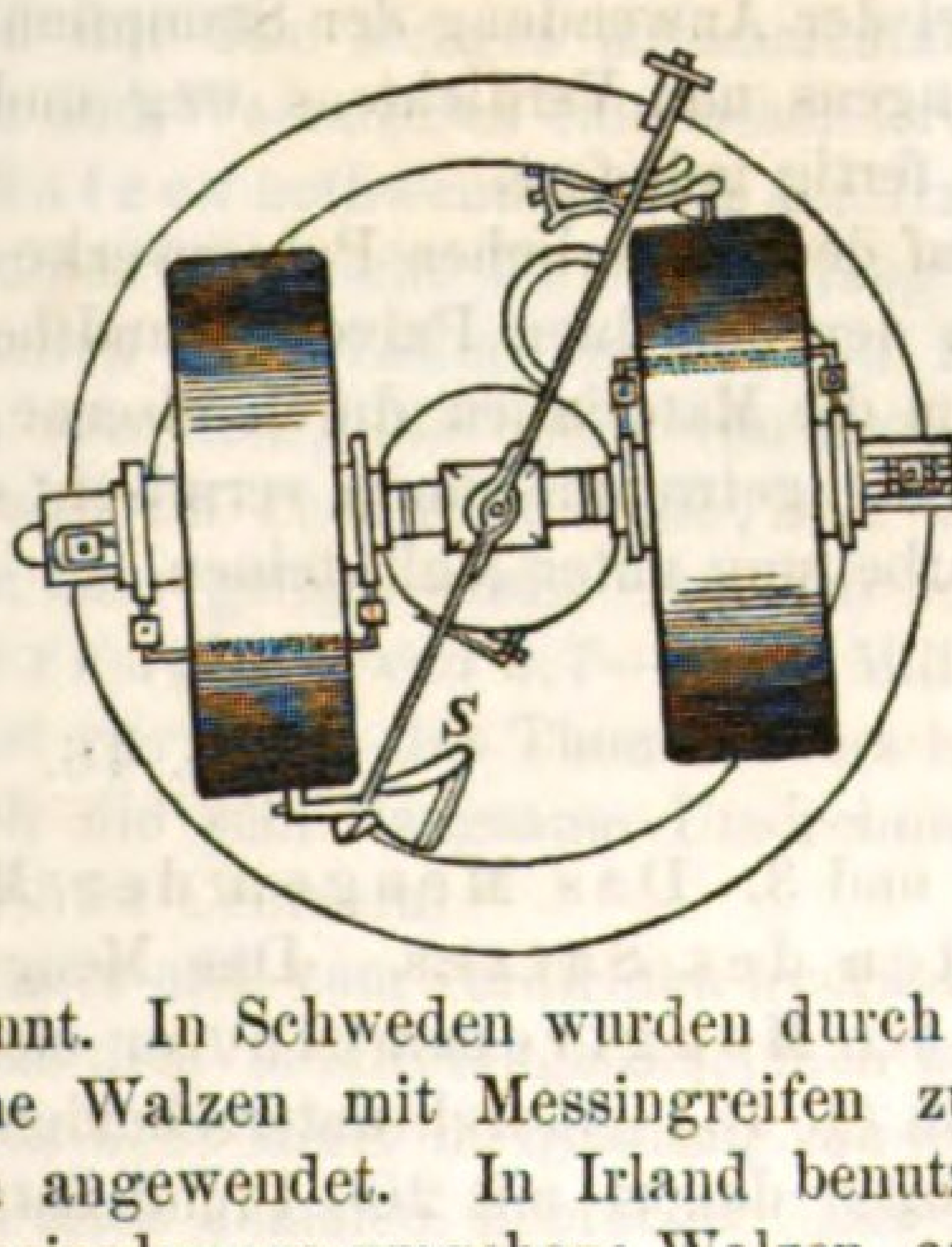


Fig. 22.



Die Walzmühlen waren in Deutschland schon im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts bekannt. In Schweden wurden durch Knutberg im Jahre 1754 hölzerne Walzen mit Messingreifen zum Zerkleinern der Pulvermaterialien angewendet. In Irland benutzte man dagegen eiserne, mit einem Messingkranze umgebene Walzen, auf deren Umfange vier glatte mit vier gefurchten Theilen abwechselten.

c) Die Zerkleinerung durch Stampfmühlen geschieht gegenwärtig nur noch in kleineren Fabriken. Die Stampfen (Fig. 24), von denen in der Regel 10—12 in einer Reihe nach einander durch eine Daumenwelle gehoben werden, sind von Holz (Ahorn- oder Weissbuchenholz) und mit einem Schuh aus Bronze *b* versehen. Um ihr Gewicht zu verringern und die grösste Wucht in den unteren Theil zu verlegen, sind sie ausgekehlt. Die Stampfen haben bei einer Länge von 2,2 Meter ein Gewicht von ungefähr 1 Centner und machen in der Minute 40 bis 60 Stösse. Die Däumlinge der Radwelle greifen unter die Hebeplatte *d*, *h*, welche vermittelst *e* in *c* befestigt wird. Die Stampflöcher *M* sind in einem Troge von Eichenholz (dem Grubenstock) birnenförmig (Fig. 23) ausgemeisselt. Die birnenförmige Gestalt dieser Löcher bewirkt, dass die während des Stampfens an den Wänden sich hinaufziehende Masse immer wieder herunterfalle. Damit die Stampflöcher durch das Stampfen nicht zerstört werden, sind die Löcher im Boden mit einem Futter aus Hainbuchenhirnholz bekleidet. In jedem Loche stampft man 16 bis 20 Pfund Substanz auf einmal.

Fig. 23.



Fig. 24.



In der Schweiz wendet man anstatt der Stampfen Hämmer an, welche bis 85 Schläge in der Minute machen.

Bei der Anwendung der Stampfmühlen fällt die spätere Operation des Mengens und Verdichtens weg und wird der Pulversatz bis zum Körnen fertig geliefert.

Auf dem königlichen Pulverwerke zu Waltham-Abbaye bildet das Pulvern der einzelnen Pulverbestandtheile keine besondere Operation. Nachdem die Materialien durch eiserne Walzen gröblich zerdrückt und in einer Mengetrommel innig vermischt sind, schreitet man sogleich zu der Bearbeitung unter Mühlsteinen.

§. 46.

2. und 3. Das Mengen der Materialien und das Anfeuchten des Satzes. Das Mengen der gepulverten Materialien geht in den Mengtrommeln vor sich, welche sich von den Breihtrommeln (§. 45) dadurch unterscheiden, dass sie aus Leder bestehen. Das Mengen dauert mit 200 Pfund Satz und 300 Pfund Bronzekugeln etwa 3 Stunden bei 10 Umdrehungen in der Minute. In den Fabriken, in denen man Walzmühlen oder Stampfmühlen anwendet, schliesst sich

das Mengen sofort an das Pulverisiren an. Der Satz wird mit 1—2 Proc. Wasser befeuchtet, was gewöhnlich durch eine an der Axe der Walze angebrachte und mit einem Ventil versehene Giessvorrichtung bewerkstelligt wird. Eine salbenähnliche Beschaffenheit deutet die Vollendung des Mengens an. Man verbindet zuweilen das Pulverisiren der Kohle und des Schwefels in Trommeln mit dem Mengen des Satzes in Walzmühlen.

Bei Anwendung von Stampfmühlen werden Schwefel und Kohle, welche vorher für sich durch 1000 Stösse zerkleinert worden sind, mit dem Salpeter gemischt und eine Zeit lang bearbeitet. Nach 2000 und später nach 4000 Stössen wird der Inhalt der Stampflöcher ausgewechselt, es werden wieder 4000 Stösse gegeben u. s. f., bis nach Verlauf von elf Stunden 40,000 Stösse gegeben worden sind. Man wiederholt das Auswechseln des Inhalts 6—8 mal.

Dort, wo man sich der Trommeln zum Mengen der Materialien bedient, folgt auf das Mengen die Operation des Anfeuchtens. Zu diesem Zwecke kommt der trockne Satz aus den Trommeln in einen hölzernen Kasten, über welchem sich ein siebähnlich durchlöchertes Rohr befindet, durch welches von Zeit zu Zeit der Satz mit Wasser besprengt wird, bis derselbe, wobei mit einem Holzspatel wiederholt umgerührt wird, 8—10 Procent Wasser enthält.

§. 47.

4. Das Verdichten des Satzes. Wenn, wie erwähnt, in den Stampfmühlen das Verdichten mit dem Mengen zusammenfällt, so ist bei Anwendung von Trommeln und Walzmühlen eine besondere Operation, das Verdichten des Satzes nothwendig. In den französischen und preussischen Pulvermühlen geschieht die Verdichtung durch Zusammenpressen des Satzes zwischen zwei Walzen von 0,6 Met. Durchmesser, von welchen die untere von Holz, die obere von Bronze ist. Zwischen beiden Walzen bewegt sich ein Tuch ohne Ende, auf welches an der einen Seite der befeuchtete Satz gelegt wird. Auf der anderen Seite kommt derselbe als Pulverkuchen von 0,7—0,15 Millimeter Dicke und dem Ansehen und fast der Härte des Thonschiefers heraus.

Der Pulversatz erhält durch die sehr langsame Umdrehung der Walzen einen Druck von 400 bis 500 Centnern.

In Waltham-Abbaye bedient man sich zum Verdichten hydraulischer Pressen. Das Pulver, so wie es aus den Vorbereitungsmaschinen kommt, wird zwischen bronzene Platten von 0,85 Meter im Quadrat, von welchen 44 Stück zu gleicher Zeit in die Presse kommen, gebracht. Der Druck wird bis auf 700 Tonnen (= 1,568,000 Pfund) getrieben, so dass jeder Quadratzoll eine Pressung von 1742 Pfund erhält. Nach be-

endigter Pressung findet man das Pulver bis auf $^1/_3$ der früheren Dicke comprimirt.

Die Operation des Verdichtens ist für die Eigenschaften des Pulvers von grosser Wichtigkeit. Je stärker der dabei angewendete Druck ist, desto mehr wirksame Bestandtheile, bis zu einer gewissen Grenze, befinden sich in einem bestimmten Volumen und desto grösser ist die bei der Zersetzung entwickelte Gasmenge. Je grösser die Zusammenpressung ist, desto langsamer zersetzt sich das Pulver, desto niedriger ist die Temperatur und demnach auch die Ausdehnung der Gase. War das Pulver dagegen nur einem sehr schwachen Drucke ausgesetzt, so wird das Pulver in seiner ganzen Masse plötzlich zersetzt und wirkt explodirend.

§. 48.

5. Das Körnen des Pulverkuchens und das Sortiren des Pulvers. Das Körnen des Pulverkuchens geschieht entweder

1) durch Siebe, oder
2) durch Walzen (Congreve'sche Methode), oder
3) nach dem Verfahren von Champy.

Die Körnmethode in Sieben (granulation en grenoir) geschieht auf folgende Weise: Die Siebe selbst bestehen aus runden hölzernen Rahmen, zwischen welchen mit Löchern versehenes Pergament eingespannt ist. Die Löcher haben verschiedene Dimensionen, als

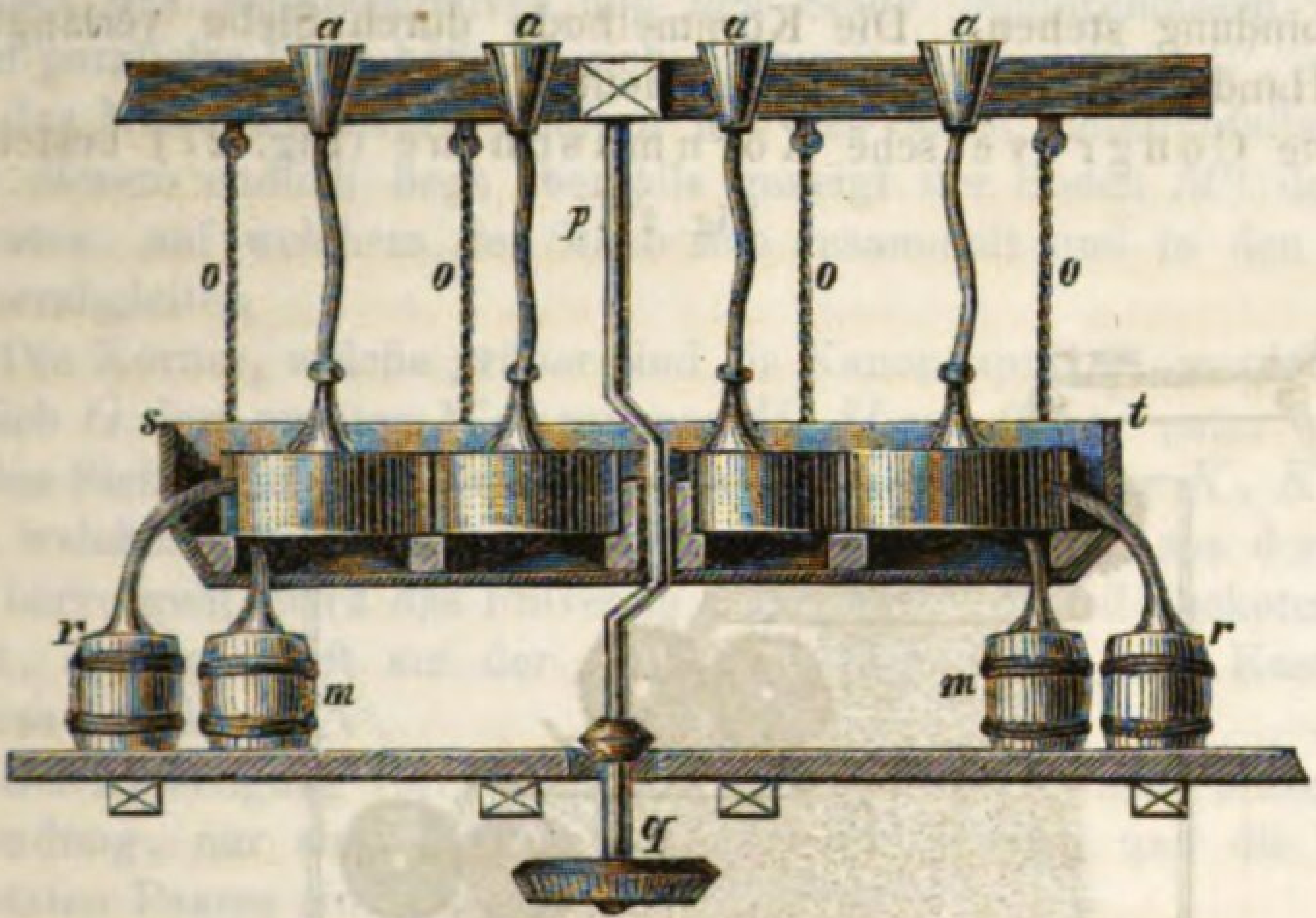
Nr. 1	Sieb (Schrotsieb, guillaume)	10 Millim.
„ 2	„ „ halbfein (demi guillaume)	5 „
„ 3	„ „ fein (guillaume en fine)	4 „
„ 4	„ für Sprengpulver (Kornsieb, grenoir en mine)	4 „
„ 5	„ „ Geschützpulver „ grenoir en guerre)	2,5 „
„ 6	„ „ „ fein (Kornsieb, grenoir en fine)	1 „
„ 7	„ „ „ superfein „ grenoir en superfine)	0,5 „
„ 8	Staubsieb (égalisoir)	0,25 „

Wie aus dem Vorstehenden folgt, unterscheidet man die Siebe je nach der Grösse ihrer Löcher und dem Zwecke, wozu sie gebraucht werden, als Schrotsiebe (guillaume), welche zum Zerbröckeln oder Schroten des verdichteten Pulverkuchens dienen; es wird ein Läufer (eine linsenförmige Scheibe) aus hartem Holz (Guajakholz, Vogelbeer- oder frisches Eichenholz) auf das Sieb gelegt und letzteres und der Läufer durch Schütteln bewegt. Durch die zweite Art der Siebe, das Kornsieb (grenoir), wird dem geschroteten Pulver die erforderliche Grösse des Kornes ertheilt; durch die dritte Art endlich, das Sortir- oder Staubsieb (égalisoir), werden die gleich grossen Körner von den übrigen und der Staub von dem gekörnten Pulver gesondert.

Man wendet in deutschen und französischen Fabriken häufig die

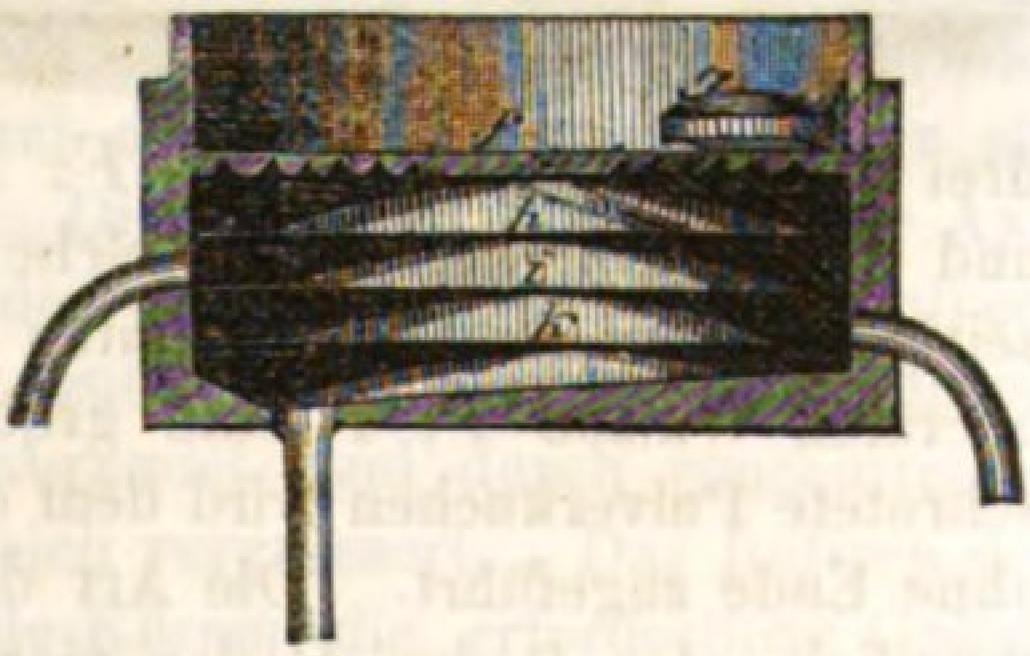
Körnmaschine von **Lefebvre** mit acht Sieben an, die in den achteckigen Holzrahmen *s*, *t* (Fig. 25) eingesetzt sind. Dieser Rahmen ist

Fig. 25.



an den Stricken *o*, *o*, *o*, *o* aufgehängt, so dass derselbe sich frei bewegen kann. Durch den Rahmen geht die Welle *p*, *q*, welche der ganzen Vorrichtung eine hin- und hergehende, aber keine rotirende Bewegung ertheilt, in deren Folge die Läufer in den Sieben und auch der Pulverkuchen darin durch die Centrifugalkraft eine umlaufende Bewegung annehmen. Jeder Siebeinsatz besteht aus mehreren Abtheilungen. Die oberste Abtheilung des Siebes *f* (Fig. 26) ist von der darunter befindlichen Abtheilung entweder durch einen Boden aus Kupferdrahtsieb oder durch einen hölzernen Boden getrennt, der nach unten sich erweiternde Löcher enthält. *g* ist der Läufer, welcher bei der Bewegung des Apparates den Pulverkuchen zertrümmert; die dadurch entstandenen Körner verschiedener Grösse fallen mit dem zugleich gebildeten Staub in die zweite Abtheilung *h*, welche

Fig. 26.

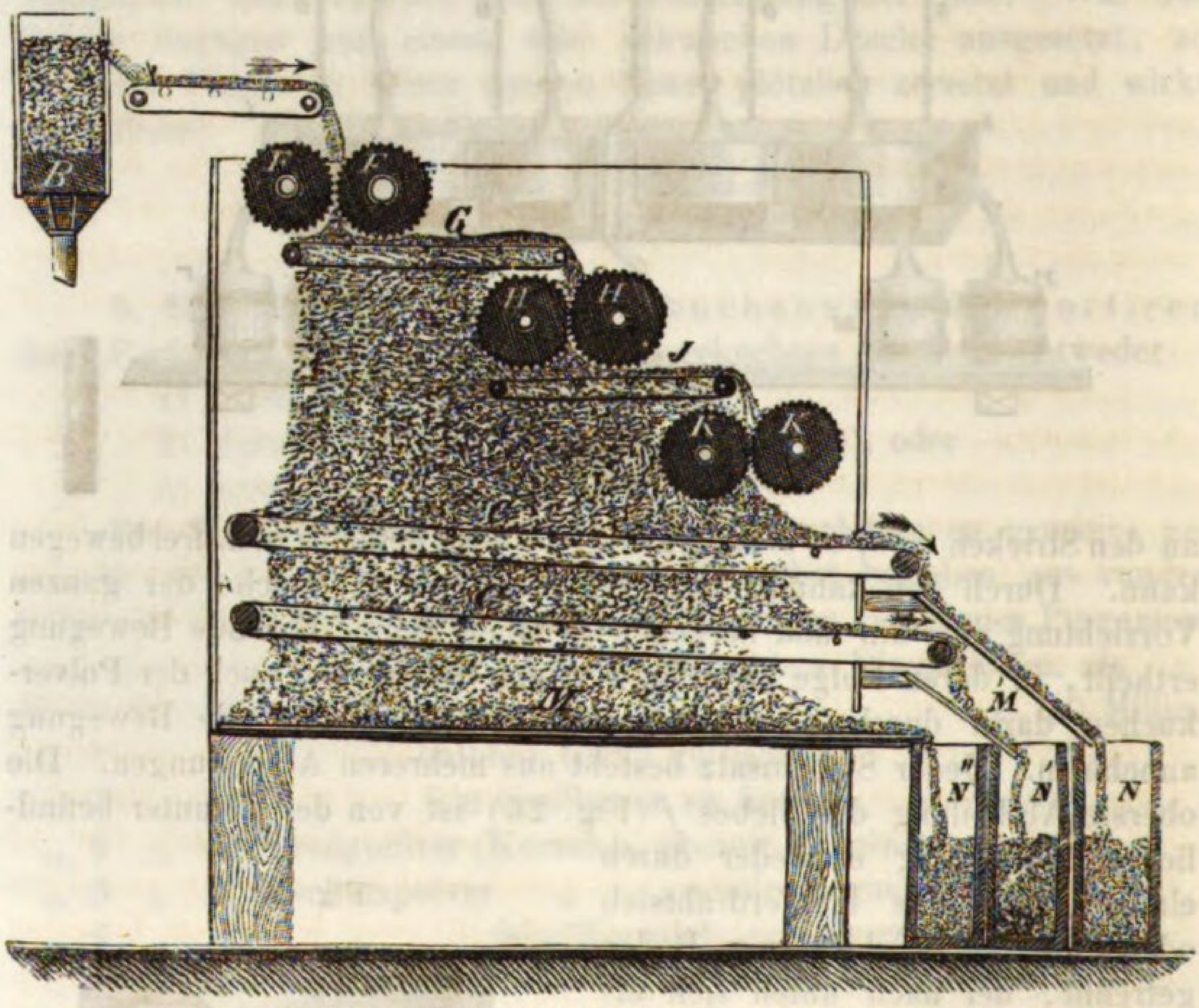


als Boden ein Messingdrahtsieb hat, durch welches die feineren Körner und der Staub in die dritte Abtheilung *i* hindurchfallen, die gröberen Körner aber zurückgehalten werden. Letztere werden durch einen kupfernen Löffel in die erste Abtheilung zurückgebracht und dort weiter geschrotet. Aus *i* gelangen Körner und Staub nach *k*; der abgesiebte Pulverstaub läuft endlich aus der untersten Abtheilung durch biegsame

Schläuche in die Staubfässer *m*, *m*. Aus der zweiten und dritten Abtheilung des Siebes gehen ebenfalls Schläuche ab, welche das gekörnte Pulver in die Pulverfässer *r*, *r* führen. Die obere Abtheilung des Siebes erhält den Pulverkuchen durch Schläuche, die mit den Trichtern *a*, *a*, *a*, *a* in Verbindung stehen. Die Körnmethode durch Siebe verlangt nur wenig Handarbeit und geht ausserordentlich schnell vor sich.

Die Congreve'sche Körnmaschine (Fig. 27) besteht aus

Fig. 27.



drei Paar Messingwalzen *F*, *F*; *H*, *H* und *K*, *K* von 2 Fuss Länge und 6 Zoll Durchmesser, welche mit 3 Linien hohen, flachen, vierseitigen Pyramiden (sogenannten Diamantspitzen) versehen sind. Die obersten Walzen *F*, *F* sind grobzähniger als die anderen. Der geschrotete Pulverkuchen wird dem obersten Walzenpaare durch ein Tuch ohne Ende zugeführt. Die Art der Beschickung des Tuches ist eigenthümlich: der Boden *B* des viereckigen Kastens *P*, in welchem der Pulverkuchen sich befindet, kann nämlich nach Art eines Kolbens sich senken und heben; nachdem dieser Kasten mit verdichtetem Pulverkuchen gefüllt ist, steigt der Boden, durch die Maschine in Bewegung gesetzt, langsam aufwärts und lässt aus einer seitlichen Oeffnung die Pulvermasse gleichmässig auf das Tuch fallen. Indem das geschrotete Pulver zwischen den Walzen *F*, *F* hindurchgeht, wird es gekörnt und

fällt dann auf zwei Systeme von Sieben *G* und *J* aus Drahtgeflecht, welche durch die Maschine, welche sie fortbewegt, zugleich eine rüttelnde Bewegung erhalten. Unter den Walzenpaaren liegt ein langes, geneigtes Sieb *C*, dessen Maschen so eng sind, dass sie das Kanonenpulver nicht, wol aber das Musketenpulver und den Staub hindurchlassen. Unter ihm in paralleler Lage befindet sich ein zweites feines Sieb *C'*, welches nicht das Musketenpulver, sondern nur den Staub hindurchfallen lässt. Unter diesem endlich liegt ebenfalls geneigt der Boden *M''* des Siebapparates, auf welchem der Staub sich ansammelt und in den Kasten *N''* herabgleitet.

Die Körner, welche gröber sind als Kanonenpulver, werden durch das Sieb *G* dem zweiten Walzenpaare *H*, *H* zugeführt, unter welchem sich das Sieb *J* befindet, welches das dritte Walzenpaar *K*, *K* speist, durch welches nur Kanonenpulver passiren kann. Wie aus der Zeichnung hervorgeht, wird das Pulver in Kanonenpulver und Musketenpulver sortirt, ersteres läuft auf der schiefen Ebene *M* in den Kasten *N*, letzteres auf *M'* in *N'*.

Bei Anfertigung von Jagdpulver kommt eine ähnliche Maschine in Anwendung, nur sind die Zähne der Walzen kleiner und die Walzen des letzten Paares sind ganz glatt, ohne Zähne.

Die Quantität des Staubes ist bei der Congreve'schen Körnmaschine verhältnissmässig eine geringe, da durch diese Maschine nur eine zerbröckelnde, aber keine zerknirschende Wirkung auf den Pulverkuchen ausgeübt wird.

Das sogenannte Revolutionsverfahren. In der ersten französischen Revolution machte sich das Bedürfniss eines schnelleren Verfahrens der Darstellung des Pulvers und vorzugsweise der Operation des Körnens fühlbar. Man erreichte ein schnelleres Körnen und zugleich ein rundes Pulver durch das nachstehend beschriebene Verfahren. Der dabei angewendete Apparat besteht in einer hölzernen Trommel, durch deren hohle Axe ein mit feinen Löchern versehenes Kupferrohr mitten in der Trommel mündet. Durch dieses Rohr strömt Wasser als ein feiner Regen in den Pulversatz. Die Trommel wird um ihre Axe bewegt. Jedes Wassertröpfchen bildet den Mittelpunkt eines Pulverkornes, welches unablässig in dem feuchten Pulversatze sich herumbewegt und sich auf diese Weise abrundet und durch concentrische Schichten einem Schneeball ähnlich sich vergrössert. Das Rotiren der Trommel wird eingestellt, sobald die Körner die erforderliche Grösse erreicht haben. Die Körner sind fast vollkommen kugelförmig, aber nicht von gleicher Grösse. Durch Sieben sortirt man die Körner von einander und von dem Staube. Die zu grossen Körner werden aufs Neue pulverisirt. Die zu feinen Körner wendet man dagegen bei der nächsten Operation an, welches, indem es den Kern bildet, sehr leicht grössere Körner giebt.

Nach dem Berner Verfahren stellt man runde Pulverkörner dar, indem man das gekörnte eckige Pulver in Barchentsäcken sich drehen lässt, wodurch die eckigen Körner sich abrunden und zugleich glätten. Durch diese Methode wird ein grosser Theil des Pulvers in Staub verwandelt. Ein ähnliches Verfahren, rundes Pulver darzustellen, ist das von Champy erfundene [1]).

Bis gegen das Ende des vierzehnten Jahrhunderts wurde das Pulver als Mehlpulver aufbewahrt und angewendet. Die Unzweckmässigkeit dieser Methode liegt auf der Hand; theils war ein solches Pulver unbequem zu handhaben, theils war es weit hygroskopischer und geringer entzündlich, theils war es nicht möglich, das richtige Mischungsverhältniss des Pulvers zu erhalten, da bei einem jedesmaligen Umfüllen und Transportiren eine Entmischung theils durch Verstäuben der Kohle, theils auch durch Abscheidung der specifisch schwereren Bestandtheile stattfinden musste. Endlich ist auch mit der Anwendung des Pulvers als Mehl grössere Gefahr durch leichtes Verstreuen verknüpft. Die beträchtlich geringere Entzündlichkeit (nach den Versuchen von Piobert brannte in einer Secunde von gekörntem Pulver eine Schicht von 5,2 – 8 Linien Dicke, von Mehlpulver eine Schicht von 3,6 Linien ab) ist erklärlich, wenn man in Betracht zieht, dass die Entzündung nur von Theilchen zu Theilchen fortschreitet. Bei gekörntem Pulver kann sich die Flamme des Zündungsmittels zwischen den einzelnen Körnern verbreiten und sie auf einmal entzünden, was bei dem Mehlpulver nicht wol möglich ist. Daraus geht aber auch hervor, dass neben der Art der Entzündung des Pulvers auch die Grösse der Körner von Einfluss ist. Die Flamme des explodirenden Knallquecksilbers in den Zündhütchen geht nach abwärts und dringt mit Gewalt zwischen die Pulverkörner, die Flamme des auf der Zündpfanne abbrennenden Pulvers geht dagegen nach aussen; mit der Anwendung der Zündhütchen ist daher schnellere Entzündung des Pulvers und ein grösserer Effect verbunden. Feinkörniges Pulver wirkt heftiger als grobkörniges, weil sich bei ersterem die Entzündung weit rascher einer grösseren Anzahl von Körnern mittheilt. Aus diesem Grunde wendet man grobkörniges Pulver in schweren Geschützen an, welche bei geringer Elasticität der Wände grosse Pulverladungen bekommen, während das Schmiedeeisen der Gewehre in Folge seiner Zähigkeit die jähe Gasentwickelung des feinkörnigen Pulvers aushält.

Auch die Gestalt der Pulverkörner ist auf den Effect des Pulvers von Einfluss. Die Congreve'sche Körnmethode liefert ein höchst

1) Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1864 Tome III p. 332. Nach V. A. Regnault, Cours élémentaire de chimie, Paris 1859 Tome II p. 319 ist das Berner Verfahren von Champy, Director der Pulverfabriken, neu in Frankreich eingeführt worden.

unregelmässig gestaltetes, scharfkantiges und eckiges Pulver, die ältere Siebmethode dagegen Körner von unregelmässiger ei- oder kugelförmiger Gestalt, das Verfahren von Champy endlich fast kugelrunde Körner. Die Praxis hat sich nun dahin ausgesprochen, dass die eckige Form die schnelle Entzündung sehr befördert und daher auf die Erhöhung der Kraft einen merklichen Einfluss ausübt. Man zieht ferner die eckige Form deshalb vor, weil das runde Pulver, wenn man gleiche Gewichte runden und eckigen Pulvers vergleicht, das Volumen der Patronen vergrössert und sich darin nicht fest genug schütteln lässt.

Bei der Operation des Körnens fallen 40 Procent vom Gewicht des Pulverkuchens als Pulverstaub ab, welche neuem Pulversatz zugegeben werden.

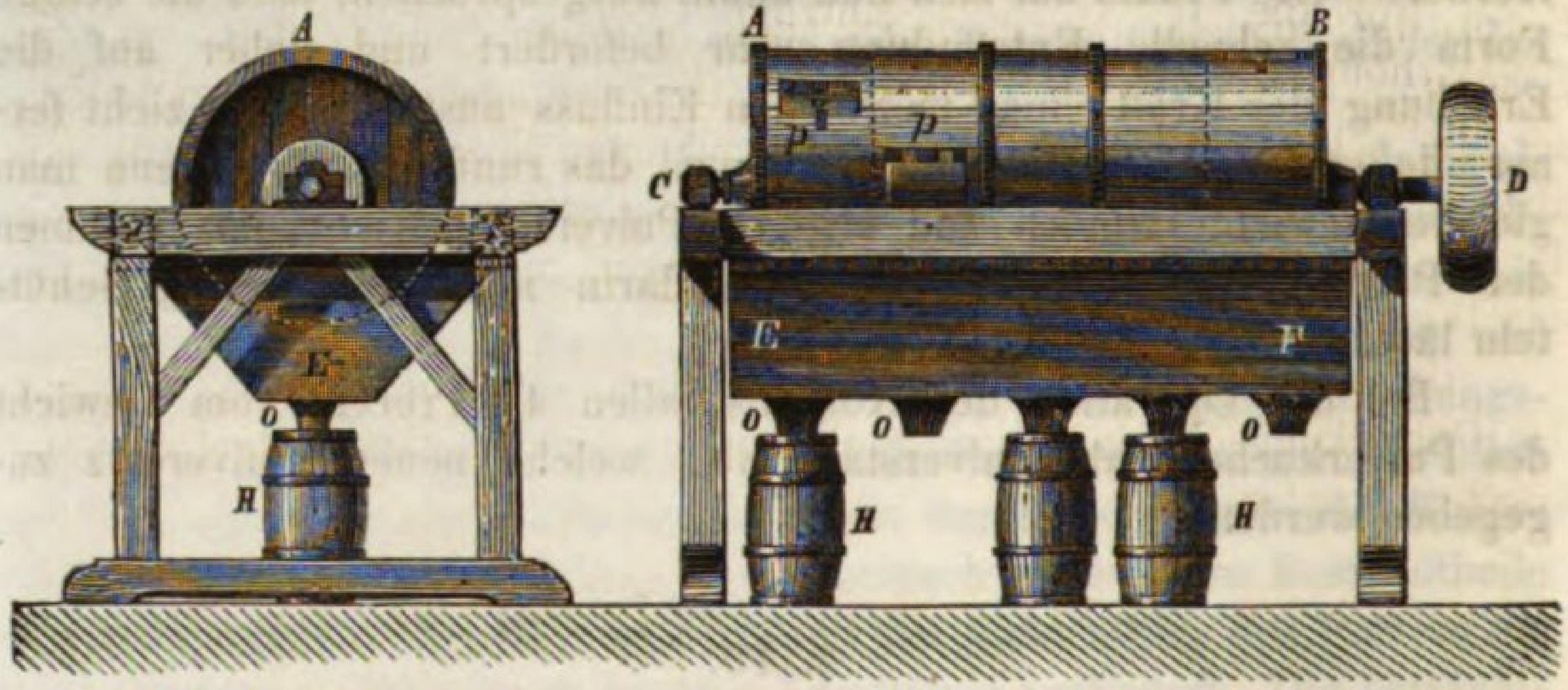
§. 49.

6. Das Poliren des gekörnten Pulvers. Das Poliren, Glätten oder Schleifen des gekörnten Pulvers hat zum Zweck, nicht nur die Körner von allem Staub zu befreien, sondern deren Oberfläche zu glätten. Zu diesem Behufe bringt man etwa 4 Centner gekörntes Pulver in eine Trommel, wie sie zum Pulverisiren der Materialien und zum Mengen des Pulversatzes angewendet wird, und lässt die Trommel, natürlich ohne Kugeln und Leisten, einige Stunden sich langsam (12 bis 16 Umdrehungen per Minute) um ihre Axe drehen. Durch zu schnelles Drehen würden die Pulverkörner gegen den Umfang der Trommel geschleudert werden und dort, ohne sich an einander zu reiben, liegen bleiben. Das Drehen darf ferner nicht zu lange fortgesetzt werden; obgleich dadurch das äussere Ansehen des Pulvers gewinnen würde, nähme zugleich seine Entzündlichkeit ab. Die Temperatur in der Trommel steigert sich nach und nach bis auf 50—60°, daher mässigt man später die Umdrehungsgeschwindigkeit.

In anderen Ländern bedient man sich zum Glätten des Pulvers länglicher Tonnen (Rollfässer) (Fig. 28) *A*, *B*, aus mehreren mit Thüren versehener Abtheilungen bestehend, welche mit mässiger Geschwindigkeit um ihre Axe *CD* sich drehen. Nach beendigter Arbeit lässt man das Pulver durch die geöffneten Thüren *pp* in den Kasten *EF* fallen, aus welchem er später durch die Trichter *oo* in die Fässer *HH* gelangt. Man vermehrt die Reibung der Pulverkörner dadurch, dass in dem Fasse in der Richtung der Axe viereckige Stäbe angebracht sind. In jede Tonne kommen zwei Centner Pulver. Durch ein 8- bis 10stündiges Umdrehen erhält das Pulver den gewünschten Grad von Politur. Während des Glättens hängt sich der Pulverstaub an den Fasswänden an und bildet an denselben eine feste Kruste. Die Polirzeit richtet sich nach der Feinheit des Kornes des zu glättenden Pulvers, in

Frankreich werden Poudre royale und Poudre de chasse fine 24 Stunden, Poudre de chasse superfine 36—48 Stunden polirt. In Frankreich und

Fig. 28.



Russland polirt man das Kriegspulver nicht, in Oesterreich, Preussen, der Schweiz und England hat man das Poliren beibehalten.

In Waltham-Abbaye benutzt man zum Poliren eine horizontal liegende, am äusseren Umfange mit Stramin überzogene Trommel von 2,6 Met. Länge und 0,6 Met. Durchmesser, welcher mit einer Geschwindigkeit von 35 Umgängen in der Minute gedreht wird. 270 Pfund Pulver erhalten darin in $2^1/_2$ Stunden die erforderliche Glätte.

Polirtes Pulver lässt sich besser aufbewahren, als nicht polirtes, namentlich wird das Stäuben des Pulvers durch das Poliren sehr verringert, die Dichtigkeit aber vergrössert. Bei in Le Bouchet angestellten Versuchen betrug das Gewicht von 1 Volumen Pulver:

vor dem Poliren		0,810
nach	4stündiger Umdrehung der Rollfässer	0,833
,,	8 ,, ,, ,, ,,	0,846
,,	20 ,, ,, ,, ,,	0,869
,,	25 ,, ,, ,, ,,	0,870
,,	30 ,, ,, ,, ,,	0,889
,,	42 ,, ,, ,, ,,	0,893

Als Nachtheil des Polirens steht eine Verringerung der Kraft des Pulvers oben an. Nach Versuchen von Meyer verhält sich die Wurfweite des unpolirten Pulvers zu der des polirten wie 98 : 75. In Holland und England pflegt man das Pulver mit Graphit zu überziehen, besonders mit der von Brodie dargestellten Modification [1]. Man verringert dadurch die Erzeugung von Pulverstaub (pulvérin) durch das Aneinanderreiben der einzelnen Pulverkörner.

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 88 (auch Moniteur scientif. 1864 p. 794).

§. 50.

7. Trocknen des Pulvers. In kleinen Pulvermühlen setzt man das Pulver, in dünne Schichten ausgebreitet, zum Trocknen der Luft oder der Sonnenwärme aus, auch bedient man sich daselbst eines in der Mitte des Trockenraumes stehenden Ofens, welcher im Zimmer selbst geheizt wird, während das Pulver auf Horden an den Wänden ausgebreitet liegt. In grösseren Pulverwerken wendet man künstliche Trocknungsmethoden an. In Waltham-Abbaye enthält die Trockenanstalt einen von Brettern construirten, sehr grossen Kasten, in welchen von beiden Seiten Horden eingeschoben werden können, nämlich mit Leinwand bespannte Rahmen, auf welchen das Pulver in einer etwa einen Zoll dicken Schicht ausgebreitet ist. In dem unteren Raume des Kastens befindet sich ein System kupferner Dampfröhren, welche durch einen in einem besonderen Hause eingemauerten Dampfkessel geheizt werden. Die Temperatur des Trockenraumes beträgt 42 — 50° C. Zwischen den Horden und den Dampfröhren ist Leinwand ausgespannt, um das etwa herabfallende Pulver aufzufangen; es befinden sich jedoch in dieser Leinwand mehrere $^1/_2$ Fuss breite Oeffnungen, damit die erwärmte Luft besser aufsteigen und zu dem Pulver gelangen könne. Oben führt ein Kanal die mit Wasserdampf beladene Luft ab. Es werden 2240 Pfund Pulver auf einmal getrocknet; diese Quantität bleibt 24 Stunden in dem Trockenapparate, jedoch so, dass nur während der ersten zwölf Stunden geheizt wird.

Aehnliche Einrichtungen hat man in deutschen und französischen Fabriken.

Es ist für die Qualität des Pulvers wichtig, dass das Trocknen nur langsam geschehe, ausserdem treten folgende Nachtheile ein:

a) es zieht sich aus dem Pulver, besonders wenn dasselbe sehr feucht und nicht polirt ist, mit dem entweichenden Wasser Salpeter auf die Oberfläche und die Körner backen sehr zusammen;

b) es entstehen durch den entweichenden Wasserdampf Kanäle in den Körnern, welche deren Dichte verringern und eine grössere Oberfläche hervorbringen, demnach auch die Ursache einer grösseren Hygroskopie werden;

c) ein schnell getrocknetes Pulver liefert mehr Abgang beim Ausstäuben.

Aus diesen Gründen wird selbst in Pulverwerken, in denen künstliche Trocknungsmethoden angewendet werden, das Pulver vorher in luftigen und warmen Räumen einer kurzen Lufttrocknung unterworfen.

§. 51.

8. Ausstäuben des getrockneten Pulvers. In einigen Fabriken, wie z. B. in der von Waltham-Abbaye, wird das Pulver nach

beendigter Trocknung in der erwähnten Trommel nochmals eine kurze Zeit polirt. In anderen und zwar in den meisten Fabriken lässt man das zweite Poliren weg und beschliesst mit dem Ausstäuben die Fabrikation des Pulvers. Diese Operation geht in schräg aufgehängten Säcken oder Schläuchen von Zwillich vor sich, welche durch eine einfache Vorrichtung in rüttelnde Bewegung versetzt werden, wodurch der Staub durch die feinen Oeffnungen des Zwillichs geht, das Pulver aber in einen Kasten fällt. Der Abgang beim Ausstäuben beträgt ungefähr 0,143 Proc. vom Gewichte des angewendeten Pulvers; er ist reicher an Kohle als das Schiesspulver und darf daher nicht zu neuem Satze hinzugegeben werden.

§. 52.

Eigenschaften des Pulvers.

Ein gutes Pulver muss, ausser der zweckmässigen Zusammensetzung, gewisse physikalische Eigenschaften haben, aus welchen man einen Schluss auf seine Güte ziehen kann. Diese Eigenschaften sind folgende: 1) Es muss schieferfarbig (blaugrauschwarz) sein; eine blos bläulichschwarze Farbe deutet auf ein zu grosses Verhältniss an Kohle, eine zu schwarze Farbe auf vorhandene Feuchtigkeit. Wurde bei der Fabrikation anstatt der schwarzen Kohle Rothkohle (charbon roux) angewendet, so hat das Pulver eine bräunlichschwarze Farbe; 2) es darf nicht glänzend polirt sein: einzelne schimmernde Punkte auf der Oberfläche deuten auf Salpeter, der sich dort durch Krystallisation ausgeschieden hat; 3) die Körner müssen nahezu gleiche Grösse haben, wenn das Pulver nicht absichtlich ein Gemenge von zweierlei Sorten ist; 4) die Körner müssen beim Drücken in der Hand gleichsam knirschen; sie müssen so fest sein, dass sie sich mit den Fingern in der flachen Hand nicht leicht zerreiben lassen; 5) die Körner müssen nach dem Zerdrücken einen unfühlbaren Staub bilden; scharfe Theile, die durch das Gefühl darin unterschieden werden, deuten auf nicht hinlänglich fein gepulverten Schwefel; 6) das Pulver darf nicht abfärben, wenn man es über den Handrücken oder über Papier rollen lässt, sonst enthält es Mehlpulver oder zu viel Feuchtigkeit; 7) ein kleines Häufchen Pulver auf weissem Papier entzündet, muss schnell verbrennen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und ohne das Papier zu entzünden; schwarze Flecken deuten auf zu viel oder schlecht gemengte Kohle; sieht man nach dem Abbrennen des Pulvers auf dem Papier gelbe Streifen, so ist dasselbe mit dem Schwefel der Fall; bleiben keine Körner zurück, so ist das Pulver nicht gut gemengt; lassen sich diese Körner nicht weiter entzünden, so enthält es unreinen Salpeter, ein Fall, der gegenwärtig kaum noch vorkommt; brennt das Pulver endlich Löcher in das Papier, so ist es feucht oder von sehr untergeordneter Qualität.

Das Pulver muss endlich auch eine bestimmte Dichte haben; man unterscheidet ein doppeltes specifisches Gewicht des Pulvers, nämlich 1) das absolute specifische Gewicht, welches das Mittel ist aus dem specifischen Gewicht seiner drei Gemengtheile in dem Gewichtsverhältnisse ihrer Mengung, gleichgültig ob das Pulver gekörntes oder Mehlpulver ist. So ist nach A. Ure[1]) das specifische Gewicht eines Pulvers von Waltham-Abbaye 1,80, denn

75 Th.	Salpeter	von spec. Gew.	2,000
15 ,,	Kohle	,, ,, ,,	1,154
10 ,,	Schwefel	,, ,, ,,	2,000

Das Volumen dieser Bestandtheile ist 55,5; dividirt man hiermit ihr Gewicht 100, so ist der Quotient 1,80. Für die Praxis ist das absolute specifische Gewicht von keinem Belang, weil es ja bei einem Pulversatze von der nämlichen Zusammensetzung immer dasselbe ist und während der mechanischen Verarbeitung des Pulvers keiner der drei Bestandtheile des Pulvers für sich eine Veränderung erleidet; 2) das relative specifische Gewicht bezieht sich auf die ganze Masse mit Inbegriff der Zwischenräume. Das specifische Gewicht steht in nahem Zusammenhange mit dem kubischen Gewicht, eine Zahl, welche gebildet wird durch das absolute und relative specifische Gewicht, und eine Zahl, die angiebt, wie viel von einem gewissen Pulver einen gegebenen Raum ausfüllt. Bei Vergleichungen verschiedener Pulversorten unter einander hinsichtlich ihres specifischen und ihres kubischen Gewichtes ist gleiche Körnergrösse, sowie auch Gleichartigkeit der Körner Hauptbedingung. Dass Pulversorten von gleichem kubischem Gewichte nicht gleiches specifisches Gewicht haben, lehrt nach Werther folgende Tabelle. Es hatten:

	1 Kubikfuss (rhn. = 0,0309 Kubikmeter) in Pfunden.	Spec. Gewicht.
Geschützpulver von Neisse (ordin.)	60	1,77
,, ,, ,, (neue Fabrik)	60	1,67
,, ,, Berlin (neue Fabrik)	60	1,63
,, ,, Russland (ord.)	$60^5/_{16}$	1,56
,, ,, Bern (Nr. 6)	$59^3/_8$	1,67
Gewehrpulver von Berlin (neue Fabrik)	60	1,63
,, ,, Bern (Nr. 4)	$60^5/_8$	1,67
,, ,, Hounslow	59	1,72
Pürschpulver von Berlin (alte Fabrik)	62	1,77
,, ,, Le Bouchet	$59^1/_4$	1,87
Sehr grobkörn. Pulver, niederländ. (ord.)	$60^3/_{16}$	1,87
,, ,, ,, österreichisches	$64^3/_8$	1,72

1) A. Ure, Journal für techn. u. ökon. Chem. IX p. 255; vergl. auch Heeren, Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover 1856 p. 168; Polytechn. Centralblatt 1856 p. 1118.

In Bayern soll ein rhein. Kubikfuss wiegen:

Geschützpulver	29,4 Kilogr.
Musketenpulver	29,82 ,,
neues Geschützpulver	30,8 ,,

wobei 1,12 Kilogr. Ueber- oder Mindergewicht als Toleranz gestattet sind.

Das Pulver kann über 14 Proc. Feuchtigkeit aus der Luft absorbiren. Hat es nicht mehr als 5 Proc. absorbirt, so erhält es durch das Trocknen seine frühere Wirksamkeit wieder; enthält es aber mehr Feuchtigkeit, so verliert es die Eigenschaft, rasch zu verbrennen und beim Trocknen überziehen sich die einzelnen Körner mit einer Salpeterkruste, wodurch die gleichförmige Mischung und folglich auch die Wirksamkeit des Pulvers leidet. Selbst gutes, anscheinend trocknes Pulver enthält wenigstens 2 Proc. Wasser. Weltzien[1]) fand (1854) in

preussischem Kanonenpulver	1,89 Proc. Wasser
badischem ,,	2,25 ,, ,,
bayerischem ,,	1,62 ,, ,,
französischem ,,	2,88 ,, ,,
deutschem Jagdpulver	3,60 ,, ,,
englischem ,,	0,90 ,, ,,

Lampadius[2]) fand (1830) 1,32, 1,52, 1,90 bis 2,03 Procent Wasser in verschiedenen Pulversorten, A. Ure[3]) (1830) 0,6 bis 1,1 Procent. Dass diese Wassermenge auf den Effect des Pulvers von Einfluss sein muss, liegt auf der Hand, obgleich die Grösse dieses Einflusses ausser aller Berechnung liegt.

Das Pulver lässt sich durch Stoss und Temperaturerhöhung entzünden. In Bezug auf die Entzündlichkeit des Schiesspulvers durch Schlag und Stoss hat man gefunden, dass am leichtesten durch den Schlag von Eisen auf Eisen, von Eisen auf Messing, von Messing auf Messing eine Entzündung vor sich gehe, minder leicht von Blei auf Blei, von Blei auf Holz, am wenigsten leicht von Kupfer auf Kupfer oder von Kupfer auf Bronze. Wird eine kleine Menge Pulver in einem Porcellanschälchen sehr allmälig bis über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, so backen die Pulverkörner durch den weichgewordenen Schwefel an einander; zugleich fängt der Schwefel an, sich langsam zu verflüchtigen. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Verflüchtigung des Schwefels zu. Geht man vorsichtig zu Werke, so kann aller Schwefel verflüchtigt werden, ohne dass eine Entzündung eintritt. Bei fortwährendem Erhitzen beginnt der Salpeter zu schmelzen, wird nach und nach durch die Kohle zersetzt und es bleibt endlich nichts als ein

1) Ann. der Chemie und Pharm. XC p. 137.
2) Journal für techn. u. ökon. Chemie X p. 316.
3) Journal für techn. u. ökon. Chemie IX p. 255.

Gemenge von Aetzkali und kohlensaurem Kali zurück. Wird die Hitze vor der gänzlichen Verflüchtigung des Schwefels schnell vermehrt, so zeigt sich ein blaues Flämmchen und das Pulver verpufft. Wird trocknes Pulver schnell einer Temperatur von 300° Cent. ausgesetzt, so verpufft es ebenfalls. Im Allgemeinen wird man annehmen können, dass das gekörnte Pulver bei einer Temperatur von 270—320° sich entzündet, Mehlpulver etwas früher. Ganz dasselbe geht vor sich, wenn auch nur an einem kleinen Theile eines Pulverquantums die nöthige Temperaturerhöhung bewirkt wird, wie es der Fall ist bei der Berührung mit der Lunte oder dem glühenden Stahlstückchen des Feuerstahls oder endlich der Flamme des explodirenden Knallquecksilbers. Es wird gegenwärtig als ausgemacht angesehen, dass unter den Pulverbestandtheilen die Kohle zuerst Feuer fängt und darauf die Entzündung auf die übrigen Materialien überträgt. Denn in einer früheren Epoche der Culturgeschichte, als noch das Zunderfeuerzeug und der Schwefelfaden zu den Attributen einer conditionirten Haushaltung gehörten, entzündete man mittelst des Stahlfunkens erst den Zunder (fein zertheilte Kohle), dann mit diesem erst den Schwefelfaden.

Man hat das Pulver in verschiedenen Gasarten, in verdünnter Luft und in einem luftleeren Raume zu entzünden versucht und dabei gefunden: a) dass dasselbe in comprimirter Luft heftiger explodirt, b) dass es sich vorzüglich leicht in Sauerstoffgas entzündet, c) dass es in verdünnter Luft schwer und im luftleeren Raume gar nicht zur Explosion gebracht werden kann, d) dass es sich in Wasserstoffgas nicht entzündet, e) in Kohlensäure- und Stickstoffgas (nach Bianchi[1])) sich entzündet und ziemlich lebhaft verpufft, dagegen f) in Chlorgase die Entzündung schwer erfolgt. Aus diesen Erfahrungen scheint hervorzugehen, dass, wenn sich Pulver entzünden soll, die Verbrennung durch erhöhete Temperatur und durch das Hinzutreten von Sauerstoffgas aus der das Pulver umgebenden Luft an die Kohle eingeleitet werden muss. Dass die Entzündung auch in kohlensaurem Gase vor sich geht, würde, wenn sie sich überhaupt bestätigt, dadurch erklärt werden können, dass auch die Kohlensäure, indem sie zu Kohlenoxyd übergeht, Sauerstoff abzugeben vermag. Was die zuerst von Munke im Jahre 1817 und dann von Hearder beobachtete Nichtentzündlichkeit des Pulvers unter dem Recipienten einer Luftpumpe durch einen glühend gemachten Platindraht betrifft, so hat Schrötter gefunden, dass Schiesspulver, welches sich im Vacuum der Luftpumpe befindet, mit der Spirituslampe rasch erhitzt, immer explodirt. Bianchi fand, dass Pulver, sowol gekörnt, wie auch als Pulverkuchen in einen verhältnissmässig grossen leeren Raum gebracht und plötzlich einer Temperatur von 2000° ausgesetzt, nur langsam und nicht mit der Lebhaftigkeit wie an der Luft

1) Jahresbericht 1862 p. 272.

abbrennen. Nach den Versuchen von Heeren[1]) schmolz ein durch den elektrischen Strom glühend gemachter Eisendraht, in einem bis auf $^1/_{160}$ Atmosphärendruck ausgepumpten Gefässe in Pulver tauchend, ab, ohne eine Entzündung des Pulvers zu bewirken. Glühender Platindraht bewirkt nur langsames Verbrennen ohne Explosion. F. A. Abel[2]) endlich kam zu folgendem Ergebniss: Werden kleine Mengen Pulver unter dem Recipienten einer Luftpumpe bei 15—51 Millm. Druck mit einem glühenden Platindrahte berührt, so kommen die zunächst liegenden Körner in's Schmelzen, entwickeln Schwefeldämpfe und entzünden sich endlich, wobei sie den Rest des Pulvers unentzündet wegschleudern. Bei 76 Millimeter Druck findet nach einigen Secunden vollständige Entzündung statt. Dasselbe Resultat ergab sich bei Stickstoff- und Sauerstoffgas (bei gleicher Verdünnung). Erfolgte die Verbrennung bei einem Druck, der unterhalb 38 Millim. war, so enthielt der Verbrennungsraum stets salpetrige Säure und eine rettigähnlichriechende Schwefelverbindung.

§. 53.

Wie Seite 117 angegeben worden ist, ist nicht nur die Zusammensetzung der Gase, welche bei der Zersetzung sich bilden, sondern auch ihre Menge aus dem nämlichen Pulver eine verschiedene. So erhielten

Gay-Lussac	aus 1	Liter	Pulver von 900 Grm. Gew.	450	Liter Gas
Brianchon	,, 1	,,	,,	400	,, ,,
Saluces	,, 1	,,	,,	264	,, ,,
Hawksbee	,, 1	,,	,,	232	,, ,,

Eben so wechselt auch die Menge und Zusammensetzung des Rückstandes des zersetzten Pulvers, der niemals Schwefelkalium allein ist, wie es nach der früher allgemein adoptirten Anschauungsweise der Fall sein sollte, sondern ein Gemenge von Schwefelkalium mit kohlensaurem, unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Kali. Je geringer der Rückstand ist, desto vollständiger erfolgte die Zersetzung des Pulvers; in diesem Falle besteht der Rückstand vorzugsweise aus Schwefelkalium. Trotzdem findet sich in Geschossen, aus welchen mit solchem Pulver geschossen wurde, nach einer grösseren Anzahl von Schüssen ein Rückstand, der als weisse feste Rinde die inneren Wände überzieht und wesentlich schwefelsaures Kali ist. Hinterlässt ein Pulver schon nach den ersten Schüssen schwefelsaures Kali als Rückstand, so ist auf eine fehlerhafte Zusammensetzung des Pulversatzes und auf mangelhafte Darstellungsmethode zu schliessen.

Wenn man gleich die Zusammensetzung der Zersetzungsgase des

1) Jahresbericht 1866 p. 240.
2) Jahresbericht 1865 p. 313.

Pulvers, Dank den Forschungen von Bunsen, Károlyi, Linck u. A., kennt, so beziehen sich doch alle Analysen auf die Zersetzung des Pulvers an der Luft. Dass die Produkte der Zersetzung andere sein müssen, wenn die Zersetzung im luftleeren Raume oder unter dem Drucke des Projectils in den Gewehren und Geschossen vor sich geht, liegt auf der Hand und folgt evident aus den lehrreichen Untersuchungen Craig's (vergl. Seite 120). Davon ist auch die Verschiedenheit der Wirkung der Gase bedingt. Dass diese unter gewissen Bedingungen bedeutend vergrössert werden kann, geht aus der Thatsache hervor, dass eine Ladung von einer gewissen Stärke ein Gewehr zu sprengen vermag, wenn der Pfropf nicht fest auf der Ladung aufsitzt, mithin auch ein gewisses Volumen Luft, bei der Zersetzung des Pulvers ausgedehnt, mitwirkt und ferner eine grössere Fläche dem ausgedehnten Gase dargeboten wird, während, wenn der Pfropf fest auf der Ladung sitzt, das Gewehr nicht zerstört wird. Von dieser Mitwirkung der Luft macht man beim Sprengen von Felsmassen ausgedehnte Anwendung.

Der beim Schiessen aus Gewehren und Geschützen wahrzunehmende Rauch wird durch die Schwefelkaliumdämpfe gebildet, die in der kalten Luft sich verdichten; die Flamme, die man im Augenblicke des Abfeuerns an der Mündung des Laufes wahrnimmt, ist nicht die Flamme des verbrennenden Pulvers, sondern die Folge einer zweiten Verbrennung der brennbaren Gase im Augenblicke ihrer Berührung mit der atmosphärischen Luft, wobei wesentlich schwefelsaures Kali, Kohlensäure und Wasser sich bilden.

§. 54.

Analyse des Pulvers[1]).

Die chemische Analyse des Pulvers wird am zweckmässigsten auf folgende Weise ausgeführt: Man trocknet 10—15 Gramm des Pulvers unter der Luftpumpe über Schwefelsäure 4—5 Stunden lang, wobei der Gewichtsverlust den Feuchtigkeitsgrad abgiebt.

Von dem getrockneten Pulver zerreibt man 10—12 Grm. in einem Mörser mit etwas Wasser zu einem Brei, der auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen wird, als noch ein Tropfen der durchlaufenden Flüssigkeit beim Verdunsten auf Platinblech einen festen Rückstand lässt. Die wässerige Lösung wird eingedampft und

1) Vgl. Marchand, Journ. f. prakt. Chemie XXXII p. 48; XXXVIII p. 191; G. Werther, die unorgan. Chemie, Berlin 1852 Abtheil. II p. 80; P. Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, Leipzig 1865 3. Auflage p. 267; A. Bauer, Lehrbuch der techn.-chem. Untersuchungen, Wien 1864 p. 182.

die trockene Masse in einem Sandbade bis 150° oder 200° erhitzt. Das Gewicht derselben ist der Salpeter.

Zur Bestimmung des Schwefels oxydirt man 1,5—2 Grm. des getrockneten Pulvers in einem langhalsigen Kolben mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, oder auch nach Cloez und Guignet[1]) mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, fällt die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbarium und ermittelt aus der Menge des schwefelsauren Baryts die Menge des Schwefels.

Die Kohle ergiebt sich aus dem Verlust. Weltzien[2]) schlägt vor, den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt durch die Elementaranalyse zu bestimmen und den Gehalt der Kohle an Sauerstoff, Stickstoff und Asche mit Zugrundelegung der Violette'schen Analysen (vergl. S. 130) zu berechnen. Der Schwefelgehalt ergiebt sich dann nach Ermittelung des Salpeters aus dem Verluste. Wie Weltzien selbst hervorhebt, können die so gewonnenen Zahlen nur annähernde Genauigkeit haben. Werther[3]) glaubt, der bei diesen Analysen leicht zu hoch zu findende Wasserstoffgehalt sei einer Absorption von schwefliger Säure durch das etwa basische Chlorcalcium zuzuschreiben.

Bolley bestimmt den Schwefel in dem von Salpeter befreiten Gemenge von Schwefel und Kohle dadurch, dass er dieses Gemenge mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron kocht und auswäscht. Der Schwefel löst sich unter Bildung von unterschwefligsaurem Natron ($NaO, SO_2 + S = NaO, S_2O_2$) auf; das Zurückgebliebene ist Kohle. Man kann aus diesem Gemenge den Schwefel auch durch Schwefelkohlenstoff entfernen, obgleich Linck[4]) gezeigt, dass hierbei etwa 0,1 Proc. vom Gewicht des Pulvers an Schwefel ungelöst zurückbleiben. Pelouze[5]) lässt das Pulver mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Salpeter verpuffen und wandelt die Schwefelsäurebestimmung in eine alkalimetrische Probe um.

Für den praktischen Gebrauch, namentlich für Beamte, welche das Schiesspulver von den Fabrikanten übernehmen, ist es wichtig, eine Methode zu besitzen, welche mit Leichtigkeit und hinreichender Genauigkeit den Gehalt des Pulvers an Salpeter zu bestimmen erlaubt. Eine solche Methode wurde von dem k. k. Hauptmann Becker[6]) angegeben. Man löst 400 Gran zerriebenes Pulver in 1 Pfd. Wasser auf, indem man es zuerst in einem Becherglase mit einem Theile desselben, welchen man heiss gemacht hat, übergiesst, bringt es auf ein Filter, wäscht es mit

1) Jahresbericht 1858 p. 171.

2) Ann. der Chemie und Pharm. XC p. 129; Journal f. prakt. Chemie LXIII p. 309.

3) Journ. f. prakt. Chemie LXIII p. 330.

4) Annal. der Chemie u. Pharm. CIX p. 53.

5) Jahresbericht 1861 p. 148 u. 171.

6) Vergl. A. Schrötter, Chemie, Wien 1847. Bd. I p. 573.

dem übrigen Wasser aus und giesst es in ein Cylinderglas, wo man es genau auf 17,5° C. abkühlt. Nun senkt man ein eigenes Pulveraräometer möglichst langsam in die Flüssigkeit ein. Das Aräometer ist nach ganzen Procenten eingetheilt und die abgelesene Zahl drückt unmittelbar die Procente an Salpeter im untersuchten Schiesspulver aus.

Fr. Uchatius[1]) gab im Jahre 1853 zur Bestimmung des Salpetergehaltes im Schiesspulver folgendes Verfahren als rasch zum Ziele führend und genaue Resultate ergebend an. 20 Grm. Pulver werden mit 50 Grm. Bleischrot in eine Flasche gebracht, 200 Grm. Brunnenwasser zugesetzt, die Flasche wohl verstopft und 8 Minuten lang geschüttelt. Der im Pulver enthaltene Salpeter ist dann vollständig gelöst; die Lösung wird filtrirt. 172 Grm. des Filtrates werden in ein Becherglas gebracht, ein Thermometer eingesenkt und die Flüssigkeit auf dem angewendeten Brunnenwasser entsprechende Normaltemperatur gebracht. Ein gläserner Schwimmer wird nun eingesenkt, welcher so construirt ist, dass er bei einem Salpetergehalte des Pulvers von 75 Proc. (oder in einer Lösung von 15 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser) bei der Normaltemperatur gerade noch zur Oberfläche aufsteigt, während er in der nur mit 4 bis 5 Tropfen Wasser verdünnten Flüssigkeit zu Boden sinkt. Mittelst einer Pipette setzt man nun bestimmte Quantitäten zweier Probelösungen Nr. I oder Nr. II zu, welche einer Vermehrung oder Verminderung des Salpetergehalts im Pulver um ein oder mehrere Zehntel Procent entsprechen, bis der Schwimmer die oben angegebene Stellung einnimmt. Der Procentgehalt an Salpeter ist nun gefunden, wenn man die durch den Zusatz verursachte Verminderung zu 75 addirt oder die Vermehrung von 75 abzieht.

Bei Sprengpulvern, welche gegen 60 Proc. Salpeter enthalten, wägt man anstatt 20 Grm. 25 Grm. Pulver ab und multiplicirt das erhaltene Resultat $75 \pm n$ mit $^4/_5$.

Zur Lösung, welche aus 20 Grm. des als Normalpulver angenommenen Pulvers von 75 Proc. Salpetergehalt erhalten wird, wären 200 Milligrm. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Salpetergehalt um $^1/_{75}$ oder um 1 Proc. zu steigern oder zu verringern. Nimmt man von der Flüssigkeit, welche aus 20 Grm. Pulver mit 200 Grm. Wasser erhalten wird und annähernd 215 wiegt, nur $^4/_5$ oder 172 Grm. zur Untersuchung, so sind diesen nur $^4/_5 . 200$ oder 160 Milligrm. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Gehalt um 1 Proc. zu steigern oder zu verringern. Hiernach wird die Probeflüssigkeit Nr. I, welche das an 75 Proc. Salpeter im Pulver Fehlende ersetzen soll, so bereitet, dass man 20 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser löst; 7,017 Grm. derselben, welche in der graduirten Pipette 1 Volumeneinheit füllen müssen,

1) Wiener Akademie-Berichte X p. 748; Ann. d. Chemie und Pharm. LXXXVIII p. 395.

enthalten 160 Milligrm. reinen Salpeter neben 6,857 einer Lösung, wie sie sich durch Behandeln von 20 Grm. Normalpulver mit 200 Grm. Wasser bilden müsste. Der Zusatz von je 1 Volumeneinheit dieser Probeflüssigkeit Nr. I zu der in der oben angegebenen Weise erhaltenen Flüssigkeit, damit die letztere von gleichem specifischem Gewichte wie der Schwimmer werde, zeigt an, dass das untersuchte Pulver 1 Proc. weniger als 75 enthält. Die Probeflüssigkeit Nr. II, welche einen Ueberschuss über 75 Proc. Salpeter im untersuchten Pulver ausgleichen soll, wird durch Lösen von 10,184 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser dargestellt; der Zusatz von je 7,017 Grm. derselben, gleichfalls 1 Volumeneinheit der Pipette füllend, um die Flüssigkeit auf gleiches Gewicht mit dem Schwimmer zu bringen, zeigt einen Mehrgehalt an Salpeter von 1 Proc. über 75 in dem untersuchten Pulver an.

§. 55.

Pulverprobe.

Da weder die physikalischen Eigenschaften des Schiesspulvers, noch seine chemische Analyse über die Stärke und die Gleichartigkeit der Wirkung Aufschluss zu geben vermögen, so ist man genöthigt, die treibende Kraft des Pulvers durch directe Versuche (Pulverproben) zu ermitteln. Im Kleinen prüft man die Stärke eines Pulvers mit der sogenannten Pulverprobe (éprouvette, *powder-trier*), einer Art Pistole, an der ein graduirtes Rad angebracht ist, das von einer Feder gehalten wird. Das im Laufe befindliche Pulver muss nun beim Abbrennen einen an dem Rade befestigten Arm, welcher die Mündung bedeckt, zurückstossen, und dadurch wird das Rad um eine Anzahl Grade gedreht. Im grösseren Maassstabe gebraucht man den Probemörser (mortier-éprouvette), einen Mörser von Bronze, der unter einem Winkel von 45° eine bronzene Kugel von 29,3 Kilogr., welche genau die Pulverkammer schliesst, sonst aber frei auf derselben aufliegt, durch eine Ladung von 92 Grm. fortschleudert.

Die Pulverkammer des Mörsers ist 65 Millimeter tief und hat 50 Millimeter im Durchmesser. Die Bohrung hat 191 Millimeter im Durchmesser und ist 239 Millimeter tief. Das Zündloch muss 4 Millimeter weit sein. Durch die Explosion des Pulvers muss die Kugel 225 Meter weit geschleudert werden, wenn das Pulver von gehöriger Beschaffenheit ist. Sehr gutes Pulver trägt 250, ja 260 Meter weit. Diese Probe ist die genaueste, kann aber nur im Freien vorgenommen werden und dient hauptsächlich nur zur Prüfung von Pulversorten, welche in grössern Ladungen angewendet werden.

Bei der in Oesterreich üblichen Stangenprobe hebt das in einem kleinen Mörserchen entzündete Pulver, ungefähr $^3/_8$ Quentchen,

ein genau darauf gesetztes Gewicht von 5 Pfund zwischen zwei Stangen, von denen die eine mit Zähnen versehen, den Rückfall desselben mittelst einer Sperrklinke verhindert, wodurch die Steighöhen nach der Anzahl Zähne unter dem Namen Grade abgelesen werden. Auf dieser Stangenprobe soll das

Sprengpulver	25—30 Grade
Stückpulver	60—65 ,,
Musketenpulver	70—90 ,,
Scheibenpulver	120—150 ,,

schlagen. Das auf italienischen Pulverwerken dargestellte Pulver schlägt 90 Grade. Bei der Hebelprobe, gleichfalls in Oesterreich gebräuchlich, giebt die Grösse der Reaktionsbewegung den Maassstab der Kraftäusserung des zu untersuchenden Pulvers. An einem Winkelhebel, dessen Arme senkrecht auf einander stehen, befindet sich an dem Ende des bei der Anwendung horizontal stehenden Armes ein kleiner Böller, der mit 30 Graden Pulver geladen und darauf mit Hülfe eines eingesetzten Stupinenfadens entzündet wird. Durch die Reaktionskraft des ausströmenden Gases wird der Böller mit seinem Arme nach abwärts gedrückt, der andere Arm dagegen mit dem daran befindlichen Gegengewichte gehoben und zwar um so mehr, je stärker das Pulver ist. Ein kleiner Steller an dem äussersten Endpunkte des ersten Hebelarmes gleitet während seiner Bewegung nach abwärts an den Zähnen eines vertical dagegen stehenden Bogens und verhindert das Zurückgehen des Hebels in seine alte Lage. Das Mittel von vier Schüssen wird als das erforderliche Maass der Stärke des Pulvers angesehen. Bei der Hebelprobe soll

Sprengpulver	22 Grade
Stückpulver	60 ,,
Scheibenpulver	130 ,,
Musketenpulver	80 ,,

schlagen.

Bei der Pulverprobe von Regnier (éprouvette à main de Regnier), welche vorzüglich in Frankreich zur Prüfung des Jagdpulvers Anwendung findet, wird die Wirkung des Pulvers, sowol die vor- als rückwärts wirkende, auf die Elasticität einer Stahlfeder ausgeübt. An der zweischenkeligen freihängenden Stahlfeder ist die kleine Kanone so befestigt, dass sie sich mit der Mündung an das Ende des einen Schenkels, mit der Traube dagegen an ein mit dem anderen Schenkel fest verbundenes, hakenförmiges Querstück von Eisen stützt. Es ist mithin die Gesammtkraft des sich zersetzenden Pulvers in Wirsamkeit, beide Schenkel einander zu nähern, indem der eine Schenkel durch die vorwärts wirkende Kraft, der andere durch die Reaktionskraft bewegt wird. Der Grad dieser Annäherung wird an einem mit Läufer versehenen Gradbogen abgelesen. Gewöhnliches Jagdpulver zeigt an diesem Instrumente 12°, das feinste aber 14°.

Die Pendelprobe oder das ballistische Pendel (pendule ballistique) hat zweierlei Einrichtung, entweder wird dabei die Grösse der Reaktionsbewegung in Graden an einem Bogen gemessen, welche ein pendelartig aufgehängter Kanonenlauf beim Abfeuern zeigt, oder auch die Wirkung der Kugel auf den als Pendel aufgehängten Kugelfang beobachtet.

In der sogenannten hydrostatischen oder dynamometrischen Pulverprobe, die neuerdings wieder von Melsens[1]) in modificirter Gestalt empfohlen wurde, ist eine kleine Kanone senkrecht auf einem Schwimmer befestigt. In Folge der Reaktionsbewegung wird letzterer bis zu einer gewissen Tiefe in das Wasser eingetaucht. Man drückt die Tiefe in Graden aus.

Auch das elektromagnetische Chronoskop (namentlich den elektroballistischen Chronographen von Le Boulengé[2]) hat man zur Ermittelung der Geschwindigkeit von Geschossen angewendet. Mit Hülfe dieses Apparates misst man die Zeit, und somit die Geschwindigkeit, welche die Kugel braucht, um einen bestimmten Weg zurückzulegen, dadurch, dass die Kugel in dem Momente, wo sie den Lauf verlässt, den Schlussdraht einer elektromagnetischen Kette zerreisst, wodurch der Zeiger einer Uhr in Bewegung gesetzt wird, während durch den Aufschlag der Kugel auf die Fangplatte die Kette geschlossen und dadurch die Uhr arretirt wird. Aus dem Wege, welchen inzwischen der Zeiger zurückgelegt hat, lässt sich die Zeit ablesen. Als chronometrisches Hülfsmittel wendet Le Boulengé[3]) neuerdings das Ausfliessen von Quecksilber an und bestimmt die Zeit aus dem Gewicht der Ausflussmenge. Da der Ausfluss der Flüssigkeit auf elektromagnetischem Wege regulirt wird, so wird der Apparat elektrische Klepsydra (*Clepsydre électrique*) genannt. Bei der von Melsens (in Brüssel) in Vorschlag gebrachten calorimetrischen Probe[4]) ist der Haupttheil ein Apparat, aus einem mit Quecksilber gefüllten Holzgefässe bestehend, in welches der Probemörser eingeführt wird. Zu Messung der vor und nach dem Schlusse bestehenden Temperaturen des den Mörser umgebenden Quecksilbers dienen zwei Thermometer. Die Differenz beider Temperaturen dient als Anhaltepunkt zur Bestimmung der beim Schiessen mit einer bestimmten Pulversorte freigewordenen Wärmemenge[5]).

1) Jahresbericht 1864 p. 233.
2) Dinglers polyt. Journ. CLXXIX p. 30.
3) Dinglers polyt. Journ. CLXXXIX p. 470.
4) Jahresbericht 1864 p. 234.
5) Vergl. über die neuern Methoden der Pulverprobe K. Th. von Sauer Grundriss der Waffenlehre, München 1867 p. 113—118.

Die Surrogate des Schiesspulvers.

§. 56.

Von den unzähligen, in neuerer Zeit aufgetauchten Pulversurrogaten haben sich, wenn man von den Sprengpulvermischungen absieht, die bereits Seite 123 tabellarisch abgehandelt wurden, nur wenige über dem Wasser zu erhalten vermocht. Von diesen verdienen eine eingehende Besprechung

1) das amerikanische oder weisse Schiesspulver;
2) das Schiesspulver von E. Schultze;
3) das Pyroxylin oder die Schiessbaumwolle;
4) das Nitroglycerin oder Sprengöl, nebst dem Dynamit.

Alle übrigen Vorschläge, so viel Brauchbares auch in ihnen enthalten sein mag, sind zur Besprechung noch nicht reif (insbesondere gilt dies von den in jüngster Zeit von Paris aus warm empfohlenen pikrinsäurehaltigen Gemischen) und gehören der Zukunftstechnologie an.

§. 57.

1) Das amerikanische oder weisse Schiesspulver[1]).

Im Jahre 1849 ist von Augendre eine neue Art Schiesspulver, als weisses Pulver, zusammengesetzt worden, welches auch unter der Bezeichnung amerikanisches Pulver (oder deutsches Weisspulver) Anwendung findet. Dasselbe besteht aus gelbem Blutlaugensalz, chlorsaurem Kali und Rohrzucker und entzündet sich sowol als feiner Staub, wie im gekörnten Zustande bei Berührung mit rothglühenden Körpern oder mit der Flamme. Durch Reibung zwischen polirten Körpern entzündet es sich nicht, eben so wenig durch Schlag von Holz auf Holz oder von Holz auf Metall. Es hat vor dem gewöhnlichen Schiesspulver folgende Vorzüge: Es besteht aus unveränderlichen Substanzen und kann daher durch Abwägen der Bestandtheile immer von derselben Beschaffenheit erhalten werden. Seine Bestandtheile sind an der Luft unveränderlich. Die Fabrikation erfordert wenig Zeit. Die Kraft des Pulvers ist weit grösser; man kann in demselben Raume mehr Schüsse unterbringen. Es schmutzt nicht. Endlich hat es noch den Vorzug, dass der Staub dieselbe Wirkung hat wie das gekörnte Pulver; man kann daher das Körnen ersparen. Als Schattenseiten des neuen

1) Literatur: Augendre, Dingl. polyt. Journ. CXV p. 379; Jahresbericht 1860 p. 209; J. J. Pohl, Jahresbericht 1861 p. 227; G. A. Scherpf, Jahresbericht 1861 p. 230; F. Hudson, Jahresbericht 1861 p. 230; Abel, Jahresbericht 1862 p. 278.

Pulvers werden angeführt: Es oxydirt die eisernen Läufe stark, wodurch sich sein Gebrauch auf Bronzeläufe und zum Füllen der hohlen Projectile beschränkt. Es ist viel leichter entzündlich als das gewöhnliche Schiesspulver, indessen nicht so leicht wie andere Gemische mit chlorsaurem Kali. Vor allem möchte aber der hohe Preis die allgemeine Anwendung des neuen Pulvers untersagen. J. J. Pohl hat (1861) das neue Pulver untersucht und als das beste quantitative Mischungsverhältniss ermittelt ein Gemenge aus

28 Th. Blutlaugensalz.
23 ,, Rohrzucker,
49 ,, chlorsaurem Kali,

welches ein sehr gut abbrennendes Pulver liefert und nahezu dem Verhältnisse

1 Aeq. Cfy K_2, 3 HO,
1 ,, C_{12} H_{11} O_{11}
3 ,, KO, Cl O_5

entspricht, welches in 100 Th. 28,17 Th. Blutlaugensalz, 22,78 Th. Rohrzucker und 49,05 Th. chlorsaures Kali enthält. Ueber die Verbrennungsprodukte dieses Schiesspulvers ist um so weniger ohne genaue Analysen etwas Bestimmtes zu sagen, als das Abbrennen im Freien oder im geschlossenen Raume,.sowie rasch oder absichtlich verlangsamt, von Einfluss auf die Art der Zerlegung sein werden. Nimmt man hierbei möglichste Zerlegung an, so könnte die Zersetzung nach folgendem Schema vor sich gehen:

100 Th. Pulver liefern:

Stickstoff	1,865 Th.
Kohlenoxyd	11,192 ,,
Kohlensäure	17,587 ,,
Wasser	16,788 ,,
Summa der gasförmigen Produkte	47,442 Th.

Ferner:

Cyankalium	17,385 Th.
Chlorkalium	29,840 ,,
Kohleneisen (FeC_2)	5,333 ,,
Summa der nicht flüchtigen Theile	52,558 Th.

Auf Raumtheile bezogen lieferten hingegen 100 Th. bei 0 ° C. und 760 Millimeter Barometerstand:

Stickstoff	1927,0 Kubikcentim.
Kohlenoxyd	8942,9 ,,
Kohlensäure	8942,9 ,,
Wasserdampf	20867,6 ,,
	40680,4 ,,

Die Verbrennungstemperatur berechnet Pohl zu 2604,5 °, somit beträgt die Menge der gelieferten Gase 431,162 Kubikcentim. Das von Bunsen und Schischkoff untersuchte Pulver (vergl. Seite 117) gab für die Verbrennung im geschlossenen Raume die Flammentemperatur

3340 ° C. und nahezu 258,240 Kubikcentim. Gase. Für das Abbrennen im geschlossenen Raume resultiren mithin folgende Verhältnisse: gewöhnliches Pulver : weissem Pulver

für die Flammentemperatur wie 1 : 0,779
„ „ Gasmengen 1 : 1,669

Da nun die Wirksamkeit eines Schiesspulvers hauptsächlich von der Menge der beim Abbrennen gebildeten Gase abhängt, so dürfte in dieser Beziehung, gleiche Gewichtsmengen und Abbrennen im geschlossenen Raume vorausgesetzt, das weisse Schiesspulver die 1,67fache Wirkung des schwarzen Pulvers haben. Berücksichtigt man hingegen die Volumina der abbrennenden Schiesspulver, so stellt sich die Leistungsfähigkeit anders heraus. Bei der vorgenommenen für Schiesspulver üblichen sogenannten trockenen Dichtenbestimmung zeigte sich nämlich, dass ein Gefäss, welches 102,542 Grm. weisses Schiesspulver fasste, 132,355 Grm. von gewöhnlichem Scheibenpulver aufnahm. Somit wäre die relative Dichte des neuen Pulvers dem schwarzen gegenüber gleich 0,774 und die Leistungsfähigkeit auf gleiche Volumina bezogen nun noch 1,292.

Um den gleichen Effekt für Projectile, Sprengungen etc. zu erzielen, sind also dem Gewichte nach statt 100 Th. schwarzem Pulver nur 60 Th. weisses Pulver zu nehmen, welche nicht mehr als 31,53 Gewichtstheile Rückstand lassen, während letzterer beim schwarzen Pulver nach Bunsen und Schischkoff 68 Gewichtstheile ausmacht. 100 Volumina des alten Schiesspulvers brauchen aber zum Ersatze 77,4 Volumina des weissen Pulvers. Wie zu ersehen, liegt ein Hauptvortheil des weissen Schiesspulvers nicht nur in der erhöhten Wirksamkeit, sondern auch, insbesondere für den Gebrauch in Schiesswaffen aller Art und zu Sprengungen in geschlossenen Räumen, wie Bergwerken u. s. w., in der bei weitem niedrigeren Flammentemperatur, so dass eine grössere Anzahl von Schüssen als bislang unmittelbar auf einander folgen kann, ohne dass sich dadurch die Geschützwände oder die stagnirende Luft in den Schächten, Stollen, Tunnels u. s. w. zu sehr erhitzen. Indessen ist das neue Pulver, insofern es sich zu leicht durch Stoss (Abel) und im Sonnenlichte (Scherpf) unter Explosion entzündet, nur mit grosser Vorsicht zu gebrauchen. F. Hudson machte die Beobachtung, dass nass bereitete und wieder getrocknete Masse die Reibung weit weniger vertrage, als trocken bereitete.

§. 58.

2) Das neue oder gelbe Schiesspulver von E. Schultze[1]).

Unter der Bezeichnung neues chemisches Schiesspulver ist im Jahre 1864 dem k. preussischen Artilleriehauptmann E. Schultze in Berlin (die Firma der Fabrik ist Ed. Schultze u. Comp. Louisenstrasse 16 in Potsdam) eine neue explosive Substanz patentirt worden, die wesentlich nitrirte Holzsubstanz ist.

Holz von irgend einer Art, für Sprengpulver am besten hartes, wird in dünne Blätter zertheilt, deren Dicke die Grösse des Pulverkornes bedingt und je nach der darzustellenden Sorte verändert wird. Die Blätter werden dann unter eine Durchstossmaschine gebracht, deren Stempel etwa einen der Blattdicke gleichen Durchmesser hat. Die so erhaltenen Holzcylinder werden zur Fabrikation des besten Pulvers verwendet. Die übrig bleibenden durchlöcherten Holzplatten werden durch zwei rechtwinklig gegen einander bewegte Paar Schneidwalzen in Vierecke zerschnitten und zur Darstellung von Pulver für Festungen und die Marine benutzt. Das zerkleinerte Holz wird nun zunächst von Säuren und anderen löslichen Substanzen befreit, indem in einen kupfernen Kessel so viel Wasser mit 3 Pfd. Sodalösung gebracht wird, dass 100 Pfd. Holz frei darin schwimmen können. Das Holz wird gut in der Flüssigkeit umgerührt und 3 bis 4 Stunden gekocht, dann das Kochen mit frischer Flüssigkeit 3 bis 4 Stunden wiederholt. Hierauf wird das Holz herausgenommen und 24 Stunden lang einem Strom frischen kalten Wassers ausgesetzt. Nach dem Trocknen werden die Holzkörner in Eisenblechkästen mit siebartigem Boden gebracht und 15 Minuten lang Dampf durchgeleitet, wobei das Proteïn und Albumin abgetrennt und mit dem Condensationswasser abgeführt werden. Die wieder 24 Stunden lang in einen Strom kalten fliessenden Wassers gebrachten und dann getrockneten Holzkörner werden hierauf mit Chlorkalk oder Chlorgas gebleicht, dann mit kaltem frischem Wasser gewaschen, das fast bis zum Kochen erhitzt wird, wieder 24 Stunden lang in einen Strom von frischem kaltem Wasser gebracht, bei mässiger Temperatur getrocknet und dann mit Säuren behandelt. Dazu werden 40 Th. concentrirter Salpetersäure von 1,48 bis 1,50 spec. Gewicht mit 100 Th. concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht gemischt, die Mischung etwa 2 Stunden fortwährend umgerührt und dann an einem kalten Orte aufbewahrt.

Beim Gebrauche werden 100 Th. des Säuregemisches in einen eisernen Kessel gebracht, um welchen fortwährend kaltes Wasser cir-

1) Literatur: E. Schultze, das neue chemische Schiess- und Sprengpulver, Berlin 1864; ferner Jahresbericht 1864 p. 251; 1865 p. 313 u. K. Th. von Sauer, Grundriss der Waffenlehre, München 1867 p. 148.

culirt, allmälig 6 Th. Holzkörner zugesetzt und das Ganze 2 bis 3 Stunden fortwährend umgerührt. Das Holz wird dann, etwa in einer Centrifugalmaschine, vollständig von den Säuren befreit, 2 bis 3 Tage in frisches kaltes Wasser gebracht, in schwacher Sodalösung gekocht, wieder 24 Stunden frischem kaltem Wasser ausgesetzt und darauf getrocknet. So ist das Holz für die letzte Operation fertig, die beliebig später vorgenommen werden kann und in einer Sättigung mit salpetersauren Salzen besteht, wozu salpetersaures Kali entweder allein oder mit salpetersaurem Baryt verwendet werden kann. Wendet man beide Salze an, so werden 22,5 Th. Kalisalpeter und 7,5 Th. Barytsalpeter in 220 Th. Wasser von 44⁰ C. gelöst und in der Lösung 100 Th. Holzpulver 10 bis 15 Minuten lang umgerührt. Wird Kalisalpeter allein verwendet, so werden 26 Th. davon in 220 Th. Wasser von 20⁰ C. gelöst und darin 100 Th. Holzkörner wie oben umgerührt. Hierauf wird das Pulver in Trockenräumen von 32 bis 44⁰ C. Lufttemperatur 12 bis 18 Stunden lang getrocknet, in einer Siebtrommel von Staub befreit und ist dann gebrauchsfertig.

Das Schultze'sche Pulver übertrifft das gewöhnliche Sprengpulver 2—3mal an Kraft, ist aber gegenwärtig eben so wie das durch Nitriren des Holzzeuges (der Papierfabriken) erhaltene gelbe Sprengpulver durch das neue Nitroglycerinpräparat, das Dynamit, ein wenig ins Hintertreffen gekommen.

§. 59.

3) Das Pyroxylin oder die Schiessbaumwolle[1]).

Die Schiessbaumwolle oder das Pyroxylin (fulmicoton, *gun-cotton*) ist der Repräsentant einer Reihe von Körpern, die sich durch die Eigenschaft auszeichnen, beim Erwärmen oder beim Berühren mit einem brennenden Körper zu explodiren, und welche man erhält, indem man Baumwolle, Papier und im Allgemeinen die holzähnlichen Körper mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Die Zusammensetzung dieser explosiven Produkte variirt innerhalb gewisser Grenzen

1) Literatur: Kerckhoff u. Reuter, Liebig's Jahresbericht 1847/48 p. 1129; Emil Schmidt u. Hecker, ibid. p. 1130; v. Fehling, ibid. p. 1132; Teschemacher u. Porret, ibid. p. 1141; Maurey, Liebig's Jahresbericht 1849 p. 471; Pelouze, Compt. rend. XXIII p. 892; Poggend. Annal. LXXI p. 144; Péligot, Compt. rend. XXIII p. 1085; XXIV p. 2; Béchamp, Liebig's Jahresbericht 1852 p. 658; Hadow, Liebig's Jahresbericht 1854 p. 625; Abel, Wagner's Jahresbericht 1863 p. 310; 1866 p. 291; 1867 p. 324; W. v. Lenck, Jahresbericht 1865 p. 410; Blondeau, Monit. scientif. 1865 p. 898—922 (!) u. Jahresbericht 1865 p. 412; Pelouze und Maurey, Jahresbericht 1864 p. 234; L. v. Károlyi, Jahresbericht 1863 p. 304.

je nach den Bedingungen, unter welchen sie dargestellt worden sind; es ist selbst ausserordentlich schwierig, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Da diese Produkte jedoch ohne alle Gasentwickelung erhalten werden, so kann man annehmen, dass sie zu betrachten sind als Cellulose, in welcher 2—3 Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzt worden sind. Nachdem die ersten derartigen nitrirten Körper bereits im Jahre 1833 durch Braconnot in Nancy dargestellt worden waren, erfand 1846 Schönbein in Basel die als Pulversurrogat dienende Schiessbaumwolle, für welche Pelouze den Namen Pyroxylin (von πῦρ Feuer und ξύλον Holz) in Vorschlag brachte. Die Schiessbaumwolle wurde fast gleichzeitig nachentdeckt von R. Böttger in Frankfurt a/M. (der sich sofort mit Schönbein zum Zwecke der Ausbeutung der Entdeckung vereinigte), von Fr. Jul. Otto in Braunschweig und von Knop in Leipzig. Ihre grösste Vervollkommnung, durch welche sie erst für Kriegszwecke brauchbar wurde, erhielt sie aber erst durch den k. k. österreichischen General v. Lenck und durch den Chemiker des grossbritannischen Kriegsdepartements Abel in Woolwich.

So weit die unvollständigen und sich häufig widersprechenden Resultate der Untersuchungen über die Constitution der Schiessbaumwolle eine bestimmte Ansicht sich zu bilden gestatten, hat man mehrere Stufen der Nitrirung der Baumwolle zu unterscheiden, nämlich

1) das v. Lenck'sche Präparat, das als Schiesspulversurrogat unter allen nitrirten Baumwollpräparaten sich allein zu erhalten vermochte, das nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Abel, A. v. Schrötter, Redtenbacher und Schneider Trinitrocellulose $C_{12} \frac{H_7}{(NO_4)_3} O_{10}$ ist, und

2) die lösliche Schiessbaumwolle oder Collodiumwolle, die Mononitrocellulose oder ein Gemisch davon mit Dinitrocellulose zu sein scheint.

Was die Darstellung der als Pulversurrogat brauchbaren Schiessbaumwolle anbelangt, so wird die gekrämpelte Baumwolle zuerst zu lose gezwirntem Garn von hinreichender Stärke gesponnen, um sie leicht handhaben zu können. Sie muss dann in einer Sodalösung ausgekocht werden, so dass alle darin enthaltenen fetten Substanzen entfernt werden, wonach sie an der Sonne, in einem luftigen Raume oder in einem geheizten Lokal getrocknet werden kann. Nun muss man die Baumwolle in einen auf 38° C. geheizten Raum bringen, um sie vollkommen trocken zu machen. Man bereitet dann eine Mischung, welche einen Gewichtstheil Salpetersäure von 1,48—1,50 specifischem Gewicht (= 49—50° B.) und drei Gewichtstheile Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht (= 66° B.) enthält. Diese Mischung muss mehrere Tage in verschlossenen irdenen oder gläsernen Gefässen stehen bleiben, damit die beiden Säuren vollständig gemischt und abgekühlt werden, wenn

man nicht vorzieht, die Nitro-Schwefelsäure (acide nitro-sulfurique), wie es E. Kopp[1]) vorgeschlagen, fertig zu beziehen. Diese Säuremischung wird nun in einen Apparat gebracht, welcher drei Abtheilungen enthält, eine für einen Vorrath des Säuregemisches, eine zum Eintauchen der Baumwolle und eine zur Aufnahme der Baumwolle nach dem Eintauchen. Dieser Apparat kann aus Gusseisen bestehen. Die Baumwolle wird nun in dem erwähnten Apparat in das saure Bad getaucht, in solcher Weise, dass jedesmal 100 Grm. derselben mit circa 30 Kilogr. der Säuremischung in Berührung kommen; mit anderen Worten: das Bad muss volle 30 Kilogr. der Mischung enthalten, während Bündel von 100 Grm. Baumwolle hineingetaucht werden. Die so eingetauchten Bündel müssen schwach ausgedrückt werden, wobei man die Säuren in das saure Bad zurückfliessen lässt, wonach man die Bündel in die dritte Abtheilung des Apparates bringt, in welcher auf jedes Kilogramm Baumwolle 10,5 Kilogr. Säuremischung enthalten sein müssen. In dieser Abtheilung muss die Baumwolle der Einwirkung der Säuren achtundvierzig Stunden ausgesetzt bleiben, wobei die Mischung stets den gleichen Concentrationsgrad behalten und mittelst eines Kühlprocesses auf einer gleichmässigen Temperatur erhalten werden muss. Die Baumwolle wird nun aus den Säuren herausgenommen und ausgedrückt, wonach man sie in eine Centrifugalmaschine bringt, um allen Säureüberschuss zu entfernen. Hierauf wird sie nochmals in eine Centrifugalmaschine gebracht, in welche man einen continuirlichen Strom frischen Wassers leitet. Diese Behandlung bezweckt, die letzten Theilchen anhängender Säuren zu entfernen. Die Baumwolle wird nun in fliessendes Wasser gehängt oder in einen Trog gebracht, worin beständig frisches Wasser durch und über sie zieht, welche Operation wenigstens vierzehn Tage lang fortgesetzt werden muss. Um diese Zeit abzukürzen, kann man die Baumwolle vierundzwanzig Stunden lang in Alkohol eintauchen. Diese Behandlung hat den Zweck, die letzten Säuretheilchen auszuziehen, welche der Baumwolle möglicherweise anhaften. Nun wird die Baumwolle aus dem fliessenden Wasser genommen (wenn sie aber in Alkohol getaucht war, vorerst gewaschen), in einer Lösung von gewöhnlicher Seife gekocht und wieder getrocknet. Diese Behandlung hat den Zweck, der Baumwolle die Weichheit und das Aussehen wieder zu ertheilen, welche sie ursprünglich hatte. Die Baumwolle wird endlich in eine Lösung von Natron-Wasserglas (1 Kilogr. desselben auf 2 Kilogr. weichen Wassers) getaucht, welche 1,09 spec. Gewicht zeigt. Auf 1 Kilogr. Baumwolle sind 200 Grm. dieser Lösung von 46° B. erforderlich. Nachdem die Baumwolle aus dieser Lösung genommen, wird sie wenigstens vier Tage lang der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Dadurch werde die Haltbarkeit der Schiessbaumwolle erhöht und dieselbe

1) E. Kopp, La préparation de la Nitro-Glycerine, Paris 1868 p. 6.

minder rasch explodirend gemacht. Sie wird endlich in kalkfreiem Wasser gewaschen, getrocknet und dann in Holz- oder Metallgefässe gepackt.

Anstatt der Salpetersäure kann man auch eine angemessene Menge Salpeter zu der Schwefelsäure fügen, besonders wenn es sich um die Darstellung einer zur Collodiumbereitung geeigneten sogenannten löslichen Schiessbaumwolle handelt. Letzteres Präparat stellt man nach Legray nach folgendem Verfahren dar, wodurch man eine in Aether und ähnlichen Flüssigkeiten vollständig lösliche Wolle erhält: Man mischt 80 Grm. pulverisirten und getrockneten Kalisalpeter mit 120 Grm. englischer Schwefelsäure; die breiartige Mischung wird, wenn sie sich zu stark erhitzt haben sollte, durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser abgekühlt; hierauf bringt man 4 Grm. getrockneter Baumwolle hinein und arbeitet sie mit einem Porcellan- oder Glasspatel etwa fünf Minuten lang darin herum. Man bringt nun das Ganze in eine Schale mit Regenwasser und sucht so schnell als möglich durch Zapfen und Drücken die Säure von der Baumwolle zu trennen. Nachdem durch mehrmaliges Auswaschen mit erneuerten Portionen frischen Wassers alle Säure entfernt worden, trocknet man die Baumwolle in gelinder Wärme. Nach Mann (in St. Petersburg) kommt es bei der Bereitung der Collodiumbaumwolle vorzüglich auf den Wassergehalt der Schwefelsäure, auf die Temperatur und Zeit bei der Einwirkung und auf die Gegenwart einer gewissen Menge Untersalpetersäure in der Salpetersäure an. Eine Schwefelsäure von 1,830 — 1,835 bei 15° (enthaltend 94 Proc. Monohydrat) eignet sich am besten zur Zersetzung des Salpeters. In einem Glascylinder übergiesst man 20 Th. gepulverten Salpeter mit 31 Th. Schwefelsäure und rührt beide so lange um, bis der Salpeter ganz zergangen ist. In die noch heisse Mischung, deren Temperatur aber höchstens 50° betragen darf, trägt man alsdann die Baumwolle ein und arbeitet gut durch, worauf man den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt und das Ganze ungefähr 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 28—30° stehen lässt. Das Gemenge wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die zurückbleibende Wolle nicht mehr sauer reagirt. Die noch feuchte Wolle wird zuletzt durch die Behandlung mit kochendem Wasser von den letzten Spuren schwefelsauren Kalis, die von der Faser der Baumwolle hartnäckig zurückgehalten werden, befreit. Bleibt die Baumwolle 5—6 Tage lang bei ungefähr 30° in der Mischung liegen, so gewinnt die Collodiumwolle nur an Güte. Eine 10—20 Minuten lange Behandlung der Baumwolle giebt ein vollkommenes Präparat. Auch mit Natronsalpeter kann Collodiumwolle erhalten werden; man wendet an 33 Th. Schwefelsäure von 1,80 spec. Gewicht, 17 Th. Natronsalpeter und $^1/_2$ Th. Baumwolle. Nach Béchamp erhält man stets lösliche Schiessbaumwolle, wenn man die Baumwolle in das noch heisse Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure eintaucht und nicht

wartet, bis dasselbe erkaltet ist; im entgegengesetzten Falle ist das Produkt unlöslich, man kann es aber löslich machen, indem man es ein zweites Mal in das warme Gemenge der Säure mit dem Salpeter eintaucht. Essigäther, essigsaures Methyloxyd, Holzgeist und Aceton lösen gleichfalls die Collodiumwolle auf; alkoholfreier Aether scheint auf dieselbe nicht einzuwirken. Gewöhnlich wendet man zum Lösen von 1 Th. Collodiumwolle ein Gemisch von 18 Th. Aether und 3 Th. Alkohol an.

Wenn bei der Umwandelung der Baumwolle in Schiessbaumwolle die Cellulose gänzlich in Trinitro-Cellulose übergeht, so müssen 100 Th. Baumwolle 185 Th. Schiessbaumwolle geben; wenn sie sich in Binitro-Cellulose verwandelt, müssen 100 Th. Baumwolle 155 Th. Schiessbaumwolle bilden. Die Versuche gaben ein mittleres Resultat; 100 Th. Baumwolle gaben:

Pelouze (bei 10 Versuchen) (1849)	168—170	Th. Schiessbaumwolle.
E. Schmidt und Hecker (1848)	169	,, ,,
Vankerckhoff und Reuter (1849)	176,2	,, ,,
Walter Crum (1850)	178,0	,, ,,
Redtenbacher, v. Schrötter u. Schneider (1864)	178	,, ,,
v. Lenck (1862)	155	,, ,,
Blondeau (1865)	162,25	,, ,,

Sieht man von der Schwefelsäure bei der Bereitung der Schiessbaumwolle ab, deren Anwendung nur durch ihre wasserbildende Eigenschaft bedingt ist, so lässt sich die Umwandelung der Baumwolle in Schiessbaumwolle durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Baumwolle}} + 3\,NO_5 = \underbrace{C_{12}\ H_7\,(NO_4)_3\ O_{10}}_{\text{Schiessbaumwolle}} + 3\,HO$$

In 100 Theilen besteht ein solches Präparat (Trinitrocellulose) aus

Kohlenstoff	24,24
Wasserstoff	2,36
Sauerstoff	59,26
Stickstoff	14,14
	100,00

Die Schiessbaumwolle unterscheidet sich unter dem Mikroskop von der unveränderten Baumwolle nicht; sie fühlt sich aber rauher an und hat an Elasticität verloren. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Durch die Einwirkung einer siedenden Lösung von Eisenchlorür bildet die Schiessbaumwolle wieder Baumwolle; wenn man die Operation unterbricht, sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, hat man reine, nur mit Eisenoxyd imprägnirte Baumwollfaser. Bei längerem Aufbewahren erleidet die Schiessbaumwolle eine freiwillige Zersetzung, welche zuweilen mit einer Selbstentzündung endigt, dabei entwickeln sich Wasserdämpfe und salpetrige Säure und der rückständige Theil

enthält Ameisensäure. Die Angaben über die Temperatur, bei welcher die Schiessbaumwolle sich entzündet, sind sehr verschieden, was in dem durch verschiedene Bereitungsweisen nicht gleichen Produkte seinen Grund haben mag. Einmal soll die Entzündung in einem trocknen Luftstrome von 43° vorgekommen sein. Meist lässt sie sich bei 90—100° ohne Gefahr trocknen. Die furchtbaren Explosionen aber in Le Bouchet und in Faversham, wo die beim Trocknen angewendete Temperatur nie über 45 bis 50° sich steigerte und die Explosion eines kleinen mit Schiessbaumwolle angefüllten Magazins in Bois de Vincennes bei Paris, das an einem Tage stark von der Sonne beschienen wurde, machen die grösste Vorsicht beim Trocknen und der Aufbewahrung rathsam. Durch starken Schlag und Stoss kann sich die Schiessbaumwolle ebenfalls entzünden.

Der wichtige Punkt, das Haltbarmachen der Schiessbaumwolle, ist in Folge der Möglichkeit der Darstellung eines constant zusammengesetzten Präparates nach v. Lenck's Verfahren ziemlich seiner Erledigung nahe. Nach zahllosen, viele Jahre hindurch in Woolwich fortgesetzten Versuchen hat sich als unzweifelhaft herausgestellt, dass chemisch reine Schiessbaumwolle (Trinitrocellulose) den zersetzenden Einflüssen einer längeren Einwirkung höherer Temperatur, die selbst 100° C. fast erreichen kann, merkwürdigerweise widersteht. Die niedrigeren Nitrirungsstufen der Cellulose (lösliche Schiessbaumwolle, Collodiumwolle) zeigen, wenn sie rein sind, ebenfalls keine grössere Neigung sich zu zersetzen. Demnach bedingt eine unvollständige Umwandlung der Baumwolle in die explodirbarsten Produkte keineswegs als nothwendiges Resultat die Entstehung einer Verbindung, welche geringere Haltbarkeit besitzt als das durch die vollkommenste Einwirkung des Säuregemisches auf Baumwolle erzeugte Präparat. Die gewöhnlichen Schiessbaumwollsorten enthalten aber sämmtlich kleine Mengen organischer nitrirter Unreinigkeiten von verhältnissmässig sehr geringer Stabilität, welche in Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf die in der rohen Baumwollfaser zurückgebliebenen fremden Substanzen entstanden und durch den gewöhnlichen, oder selbst durch einen sorgfältiger ausgeführten Reinigungsprocess nicht vollständig beseitigt worden sind. Die Gegenwart dieser Art von Verunreinigungen in der Schiessbaumwolle giebt die nächste Veranlassung zur Entwickelung von freier Säure, sobald das Präparat der Einwirkung der Wärme ausgesetzt ist; diese Säure übt dann einen zerstörenden Einfluss auf die Celluloseverbindungen aus und veranlasst deren Zersetzung, welche durch Wärme sehr beschleunigt wird. Wenn die durch die erwähnten fremdartigen Beimengungen entwickelte geringe Säuremenge bei ihrem Auftreten sogleich neutralisirt wird, so vermag sie eine nachtheilige Einwirkung auf die Schiessbaumwolle nicht auszuüben, und eine wesentliche Ursache der Zersetzung der letzteren durch höhere Temperaturen wird dadurch

entfernt. Dies lässt sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen, und zwar durch die gleichmässige Vertheilung einer geringen Menge eines Kohlensäuresalzes; zu diesem Zwecke ist eine Lösung von kohlensaurem Natron am besten geeignet. Die Imprägnirung der fertigen Schiessbaumwolle mit 1 Proc. kohlensaurem Natron verleiht ihr die Fähigkeit, jeder eingreifenden Veränderung Widerstand zu leisten, sogar wenn sie Temperaturgraden ausgesetzt wird, durch welche selbst vollkommen reine Celluloseverbindungen einen gewissen Grad von Zersetzung erleiden würden. Jene geringe Salzmenge schützt demnach die Schiessbaumwolle gegen jede zerstörende Wirkung der höchsten Temperaturen, denen dies Präparat selbst unter ganz ausnahmsweisen klimatischen Verhältnissen ausgesetzt sein kann. Der einzige Einfluss, welchen dieser Zusatz auf die explosiven Eigenschaften der Schiessbaumwolle ausüben könnte, würde in einer schwachen Vermehrung der bei ihrer Verbrennung sich entwickelnden unbedeutenden Rauchmenge und in einer geringen Verlangsamung des Explodirens bestehen, — Folgen, welche nicht als Beeinträchtigungen des sonstigen Werthes des Materiales zu betrachten sind. Wasser wirkt als vollkommenes Schutzmittel für Schiessbaumwolle (ausgenommen dann, wenn sie längere Zeit hindurch der Einwirkung des intensiven Sonnenlichtes ausgesetzt wird) selbst bei sehr hohen Temperaturen. Eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre ist hinreichend, um die Zersetzung der Schiessbaumwolle bei hoher Temperatur zu verhindern, und nasse oder feuchte Schiessbaumwolle kann in geschlossenen Räumen längere Zeit hindurch einer Hitze von + 100° C. ausgesetzt werden, ohne dass sie eine Veränderung erleidet. Völliges Eintauchen in Wasser ist zu einer vollkommen sicheren Aufbewahrung der Schiessbaumwolle nicht erforderlich; sobald sich dieselbe nur feucht anfühlt, erleidet sie nicht die geringste Zersetzung, selbst wenn sie in grossen Mengen dicht verpackt wird. Auch die organischen Verunreinigungen, welche ohne Zweifel die schwache Säureentwickelung veranlassen, die man bei der im trockenen Zustande dicht verpackten Schiessbaumwolle beobachtet, werden durch die Gegenwart von Wasser vor Zersetzung geschützt; denn feuchte oder nasse, in diesem Zustande drei Jahr hindurch aufbewahrte Schiessbaumwolle zeigte bei der Untersuchung keine Spur von Säure. Wenn aus dem nassen Präparate durch den Centrifugalapparat so viel Wasser, als es auf diese Weise möglich ist, entfernt worden, so erhält man dasselbe in einem Zustande, in welchem es, obgleich es sich nur feucht anfühlt, vollkommen unexplodirbar ist; das in ihm noch enthaltene Wasser reicht zu seinem vollständigen Schutze, somit also zur Verhinderung jeder Gefahr eines Unfalles, vollständig hin. Es sollten daher wohl alle Vorräthe von Schiessbaumwolle im feuchten Zustande aufbewahrt werden; unter gleichen Verhältnissen sollte auch der Transport dieser Substanz nach entfernten Plätzen stattfinden. Wird in dem Wasser,

welches man zum Tränken der Schiessbaumwolle anwendet, um dieselbe unexplodirbar zu machen, eine angemessene Menge von kohlensaurem Natron gelöst, so enthält das Präparat, wenn es zum Behufe seiner Verwendung zu Patronen oder zu anderen Zwecken getrocknet wird, das Schutzmittel, wodurch in allen Klimaten seine gefahrlose Aufbewahrung und Benutzung im trockenen Zustande gesichert wird.

Was die Produkte der Explosion der Schiessbaumwolle betrifft, so verbrennt das nach der Lenck'schen Methode bereitete Präparat fast ohne einen Rückstand zu hinterlassen zu Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Stickstoff, wozu auch noch Stickoxyd und Cyan kommen. Wie die Untersuchungen von L. von Károlyi[1]) und von Emil Schmidt[2]) dargethan haben, ist bei der Explosion der Schiessbaumwolle die Verbrennung unter allen Umständen eine unvollständige. Die Produkte der Explosion sind verschieden, je nachdem die Schiessbaumwolle im Vacuum oder unter hohem Drucke wie in Gewehren und Geschützen verbrennt. In Volumenprocenten ausgedrückt, sind die Ergebnisse jener Versuche folgende:

	v. Károlyi. unter Druck	v. Károlyi. im Vacuum	Emil Schmidt.
Kohlenoxyd	28,95	28,55	37,91
Kohlensäure	20,82	19,11	13,32
Sumpfgas	7,24	11,17	—
Oelbildendes Gas	—	—	4,63
Stickoxydgas	—	8,83	—
Stickstoff	12,67	8,56	15,35
Wasserdampf	25,34	21,93	4,03
Wasserstoff	3,16	—	24,76
	98,18	98,15	100,00
Unverbrannter Kohlenstoff	1,82	1,75	
	100,00	100,00	

1 Grm. Schiessbaumwolle liefert 576 Kubikcentim. Verbrennungsgase. Man nimmt in der Praxis an, dass beim Schiessen 1 Gewichtstheil Schiessbaumwolle 4,5 bis 5,5mal so viel wirkt als Schiesspulver[3]).

Für die Verwendung der Schiessbaumwolle als Pulversurrogat ist es als ein nambafter Fortschritt zu betrachten, dass es in den letzten Jahren den Bestrebungen Abel's gelungen ist, die Schiessbaumwolle mechanisch der Art zu verarbeiten, dass sie hinsichtlich ihres Effektes dem Pulver ähnlich ist. Gewöhnlich wird die Schiessbaumwolle immer in losem, faserigem oder wolligem Zustande angewendet; in der neuesten Zeit wurde sie auch zu Lunten, Garn oder Zwirn gesponnen und in Form von Flechten oder Bändern zu Patronen verarbeitet. Dadurch will man bezwecken, die Schiessbaumwolle dem Schiesspulver

1) Jahresbericht 1863 p. 304.
2) Journ. f. prakt. Chemie (1848), XL p. 257.
3) Jahresbericht 1864 p. 249.

möglichst ähnlich zu machen, indem sie durch dieselbe auf mechanischem Wege in eine feste, zusammenhängende Masse verwandelt und als solche zu Körnern oder zu irgend einer anderen Form verarbeitet wird, welche die zur Erzielung einer gewissen Schnelligkeit oder Intensität der Verbrennung erforderliche Oberfläche und Dichtigkeit besitzt. Das Verfahren zur Behandlung der Schiessbaumwolle, welchem man in der Praxis den Vorzug giebt, ist das folgende: Zunächst wird die Baumwolle auf bekannte Weise in Schiessbaumwolle verwandelt, zu welchem Behufe man vorzugsweise die Form von losen Lunten (Vorgespinnst) anwendet. Nachdem das Präparat durch Auswaschen in laufendem Wasser und in einer sehr verdünnten Alkalilösung gereinigt worden ist, wird es mittelst einer der Stoffmühle (Holländer) der Papierfabriken ähnlichen Maschine zu einem Brei oder Zeug zerkleinert, welcher dann durch die gewöhnlichen Processe, mittelst deren man Papierzeug in verschiedene Formen bringt, zu Blättern (Bogen), Scheiben, Cylindern oder anderen durchbrochenen oder massiven Körpern geformt wird. Dem Zeuge oder Breie kann man eine geringe Menge von Gummi oder von einem anderen in Wasser löslichen Bindemittel zusetzen. Um der Masse jeden erforderlichen Grad von Dichtigkeit und Festigkeit zu ertheilen, unterwirft man sie im noch feuchten Zustande dem Drucke hydraulischer oder anderer Pressen.

Zum Körnen der Schiessbaumwolle werden die erwähnten Bogen, Scheiben etc. zu Stückchen von der erforderlichen Grösse zerschnitten, oder der noch Wasser und ausserdem eine geringe Menge Bindemittel enthaltende Zeug wird in ein Gefäss gebracht, welchem man eine schwingende Bewegung ertheilt, wodurch er rasch in Körnchen von verschiedener Grösse verwandelt wird, die dann noch sortirt werden können, falls dies für nöthig befunden werden sollte. Bei diesen mechanischen Processen können anstatt Wasser auch andere Flüssigkeiten, z. B. Holzgeist, Weingeist, Aether oder Gemische von diesen Flüssigkeiten, mit oder ohne ein in diesen Flüssigkeiten lösliches Bindemittel zur Anwendung kommen. Anstatt die ganze Masse der Schiessbaumwolle in Zeug oder Brei zu verwandeln, kann man auch einen Theil derselben in ihrem ursprünglichen Zustande lassen und mit dem Brei in solchen Verhältnissen mengen, dass das Gemenge nach dem Pressen eine feste, zusammenhängende Masse von der erforderlichen Dichtigkeit bildet. Diese solide Schiessbaumwolle kann, mag sie nun aus Zeug (Brei) allein, oder aus einem Gemenge von diesem mit faserigem Pyroxylin dargestellt worden sein, auch noch mit Collodium, also mit löslicher Schiessbaumwolle, in flüssiger oder gelöster Form überzogen oder damit imprägnirt werden.

Solche feste Schiessbaumwolle kann auch aus Gemengen mehrerer Schiessbaumwollsorten von verschiedener Zusammensetzung, deren Eigenschaften bekannt sind, d. h. aus Schiessbaumwolle, welche in Gemischen

von Alkohol und Aether, und in reinem oder mit Alkohol gemischtem Holzgeist löslich ist, und aus Pyroxylin, welches sich in diesen Flüssigkeiten nicht löst, dargestellt werden; in diesem Falle können entweder beide oder nur eine von den beiden Schiessbaumwollsorten in Zeug oder Brei verwandelt werden, während die andere ihren faserigen Zustand beibehält; oder es können auch beide Sorten im faserigen Zustande mit einander gemengt werden. Die Umwandlung dieser Gemenge in feste Massen kann dann entweder durch Druck allein — sofern nämlich eine oder beide Varietäten Breiform haben — oder dadurch bewirkt werden, dass die in dem Gemenge vorhandene lösliche Schiessbaumwolle durch Behandlung mit den oben genannten, als Lösungsmittel wirkenden Flüssigkeiten als Bindemittel benutzt wird, in welchem Falle die Gemenge mit oder ohne die Anwendung von Druck in feste Massen verwandelt werden können. Durch die Anwendung von vorstehendem Verfahren ist es gelungen, die Heftigkeit der Verbrennung des explosiven Präparates in fast jedem beliebigen Grade zu vermindern, und damit die hauptsächlichste, wenn nicht einzige Ursache der mit der Verwendung der Schiessbaumwolle zu militärischen und anderen Schiesszwecken verbundenen Gefahr zu beseitigen [1]).

In neuerer Zeit hat man auch ungeleimtes Papier auf gleiche Weise wie die Baumwolle nitrirt und in explosives Papier (Pyropapier, Düppelpapier, Schiesspapier) übergeführt, welches zu Zündspiegeln für Zündnadelgewehre verwendet wird [2]).

Dass der der Schiessbaumwolle analoge Nitromannit (Knallmannit) in der Zündhütchenfabrikation anstatt des Knallquecksilbers anzuwenden vorgeschlagen wurde, ist Band I p. 550 angeführt worden.

Die Schiessbaumwolle dient bekanntlich nicht nur als Pulversurrogat, sondern auch in ihrer löslichen Modifikation zur Bereitung des Collodium. Neuerdings ist die Schiessbaumwolle von R. Böttger [3]) zum Filtriren starker Säuren und ähnlicher energisch wirkender Agentien empfohlen worden.

1) Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dass die Firma Prentice u. Comp. zu Stowmarket nach einer Methode, bei welcher ein ihnen patentirtes Verfahren mit dem Abel'schen verbunden ist, „Patronen von Sicherheits-Schiessbaumwolle" *(safety gun-cotton)* fabricirt, welche allen Anforderungen entsprechen sollen, indem sie scharfe Schüsse geben, grosse Triebkraft entwickeln, keinen Rauch erzeugen, von gleichmässiger Kraft sind, nur geringen Rückschlag und wenig Knall verursachen, keinen schmierigen Rückstand hinterlassen und das Rohr nicht benachtheiligen.

2) Mit diesem Pyropapier ist nicht zu verwechseln Melland's Schiesspapier (Jahresbericht 1866, p. 296), welches als wirkliches Pulversurrogat auftritt und nur mit einer Mischung von Salpeter, chlor- und chromsaurem Kali etc. imprägnirtes Papier ist. — Das von Uchatius vorgeschlagene Pulversurrogat ist im Wesentlichen Nitrostärke oder Xyloïdin.

3) Jahresbericht 1860 p. 466.

§. 60.

3. Das Nitroglycerin oder Sprengöl.

Das unter dem Namen Nitroglycerin oder Sprengöl (Glonoïn, Nitroleum) zu explosiven Zwecken dienende Präparat wurde im Jahre 1847 im chemischen Laboratorium von Pelouze in Paris durch Sobrero[1]) gelegentlich von Versuchen über die Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf Mannit, Rohrzucker, Dextrin und Glycerin entdeckt, von dem Schweden Alfred Nobel[2]) im Jahre 1862 aber zuerst fabrikmässig dargestellt und als Sprengmaterial in die Technik eingeführt. Um seine gefahrlose Darstellung und Anwendung hat sich E. Kopp[3]) (in Saverne) höchst verdient gemacht.

Wie zahlreiche, jedoch unter sich nicht völlig übereinstimmende Analysen gelehrt haben, hat das Nitroglycerin die Formel $C_6H_5N_3O_{18}$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}O_6$, es ist mithin wasserfreies Glycerin $C_6H_8O_6$, in welchem 3 At. H durch 3 At. NO_4 ersetzt sind. Bei der Verbrennung desselben geben 100 Theile

Wasser . . .	20	Th.
Kohlensäure . .	58	,,
Sauerstoff . .	3,5	,,
Stickstoff . .	18,5	,,
	100,0	Th.

Da das spec. Gewicht des Sprengöls 1,6 ist, so giebt 1 Vol. davon bei der Verbrennung

Wasserdampf .	554	Vol.
Kohlensäure .	469	,,
Sauerstoff . .	39	,,
Stickstoff . .	236	,,
	1298	Vol.

Nach in Belgien angestellten Versuchen bilden sich bei der Verbrennung des Nitroglycerins grosse Mengen von Stickoxydul und kein freier Sauerstoff; der Vorgang bei der Explosion lässt sich folglich durch nachstehendes Schema veranschaulichen:

$$\left.\begin{matrix}\text{1 Aeq. Nitroglycerin}\\ C_6H_5N_3O_{18}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Kohlensäure} & 6\,CO_2\\ \text{Wasser} & 5\,HO\\ \text{Stickoxydul} & NO\\ \text{Stickstoff} & 2\,N\end{matrix}\right.$$

1) Jahresbericht 1860 p. 566; 1864 p. 252.

2) Jahresbericht 1864 p. 252; 1865 p. 408; 1866 p. 297: 1867 p. 319.

3) E. Kopp, Sur les applications et la préparation simplifiée de la Nitro-Glycérine, Paris 1868; und Rudberg's Verfahren zur Darstellung des Nitroglycerins, Dinglers polyt. Journ. (1868) CLXXXVII p. 204; vergl auch C. Dittmar, Das Nitroglycerin, Berlin 1866 und Nobel, Patent-Sprengöl und dessen Verwendung, Hamburg 1865 u. 1866.

Nach der Angabe Nobel's werden bei der Entzündung des Sprengöls diese Gase auf das Achtfache ihres Volumens ausgedehnt. Mithin gäbe 1 Vol. Sprengöl 10,384 Vol. Gase, während 1 Vol. Pulver nur 800 Vol. bildet. Die Kraft des Sprengöls verhält sich folglich zu der des Pulvers

dem Volumen nach wie 13 : 1,
dem Gewichte nach wie 8 : 1.

Bei der Darstellung eines so gefährlichen Präparates wie des Nitroglycerins, ist eine genaue Beschreibung der einzelnen Operationen und gewissenhafte Befolgung derselben von Wichtigkeit. In der nachstehenden Beschreibung folgen wir im wesentlichen dem von E. Kopp angegebenen Verfahren.

Vor allem muss das angewendete Glycerin möglichst concentrirt, weder alkalisch noch sauer, und frei von Kalk, Bleioxyd und Chlornatrium sein. Anstatt der beiden Säuren Schwefelsäure und Salpetersäure für sich wendet man am besten das eigens für die Zwecke der Darstellung von Nitroglycerin (oder Schiessbaumwolle) dargestellte Säuregemisch

von 3 Th. Schwefelsäure von 66° B. und
1 „ rauchender Salpetersäure von 49—50° B.

an. Dieses Gemisch — wir schlagen für dasselbe den technischen Namen Nitrirsäure vor — raucht minder als die rauchende Salpetersäure für sich und hat daher beim Gebrauch grosse Vorzüge vor letzterer. Es greift ferner Gefässe aus Gusseisen und Schmiedeeisen nicht an und kann mithin in solchen Gefässen (anstatt in zerbrechlichen steinzeugenen oder gläsernen Ballons) transportirt werden.

Die zur Darstellung des Nitroglycerins erforderlichen Geräthschaften sind:

a) ein grosses Gefäss aus Steinzeug (Fig. 29), welches nicht nur zum Waschen des fertigen Nitroglycerins, sondern auch als Kühlgefäss während der Bereitung Anwendung findet;

Fig. 29.



b) ein gusseisernes Gefäss (Fig. 30), in welchem die Umwandlung des Glycerins in Nitroglycerin ausgeführt wird. Dieses Gefäss ist aussen und innen mit einer Marke versehen, welche angiebt, wie weit dasselbe bei jeder Operation mit Säure angefüllt werden müsse;

c) eine Mensur aus Weissblech (Fig. 31) oder aus Porcellan, die innen ebenfalls mit Marke versehen ist und dazu dient, das Glycerin abzumessen und in die Nitrirsäure zu giessen;

d) ein grosser Glastrichter mit Kautschukrohr, Quetschhahn und Glasrohr (Fig. 32), um das Nitroglycerin vollständig von dem Wasser zu trennen. Dieser Trichter steht auf einem mit entsprechender Oeffnung

versehenen Brette, das auf zwei Mauern liegt, die hoch genug sind, um unter den Trichter eine Flasche zu stellen, die das Nitroglycerin aufnehmen soll. Endlich ist noch ein eiserner Stab zum Umrühren der

Fig. 30.



Fig. 32.

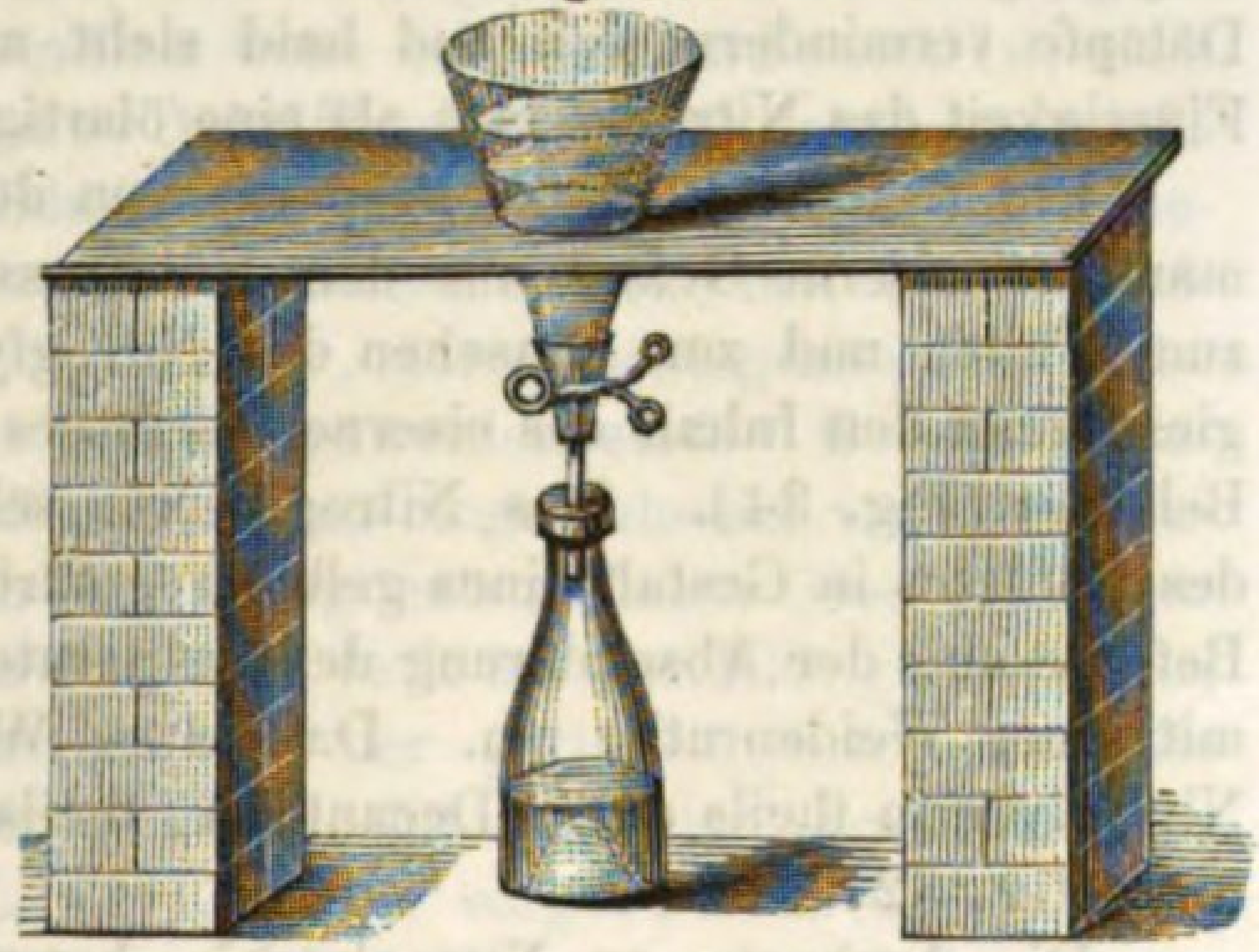


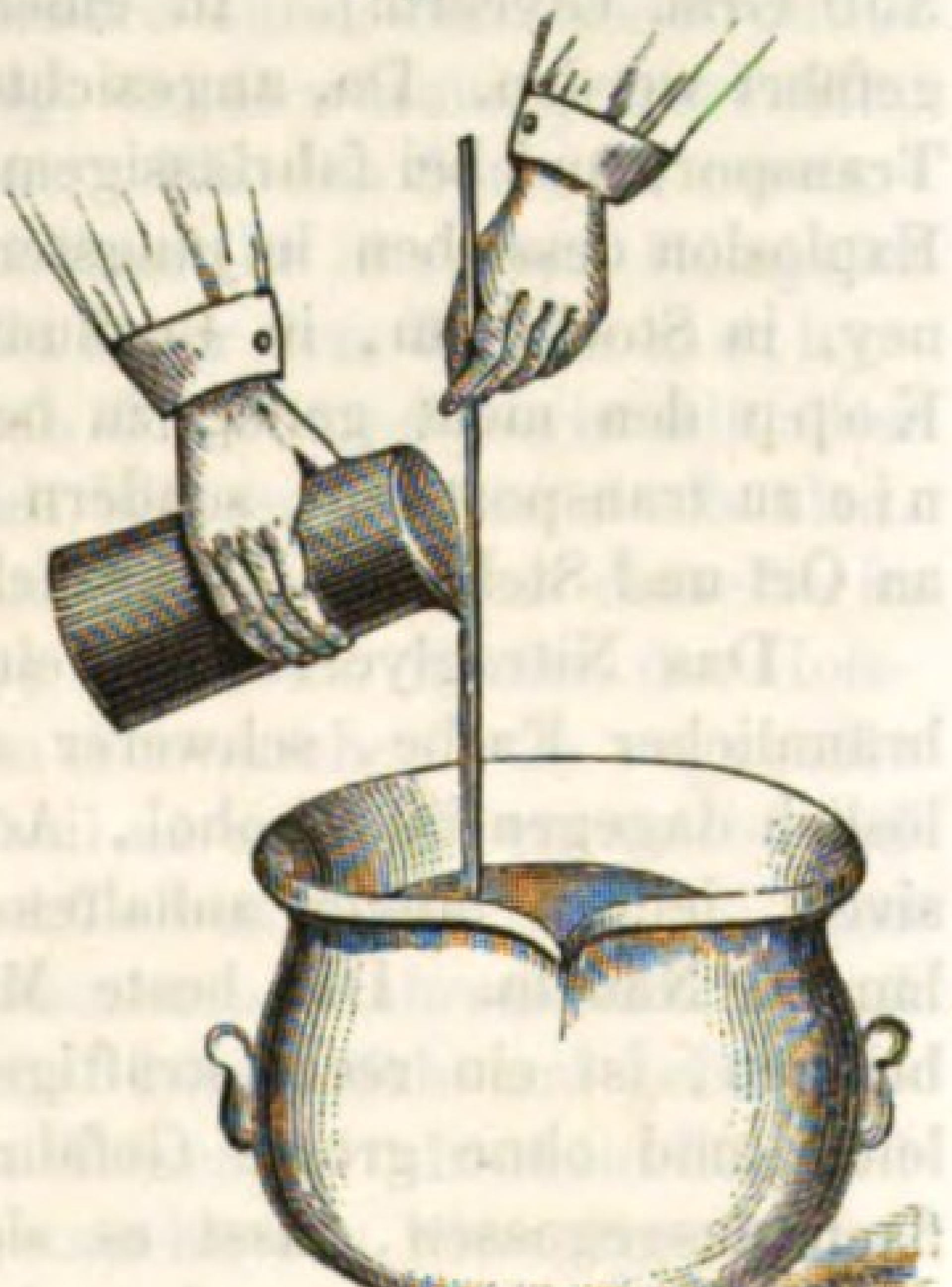
Fig. 31.



Fig. 33.



Fig.



Flüssigkeit während des Eingiessens des Glycerins nöthig. Dieser Stab ist mit einer rothen Marke versehen, welche die Höhe angiebt, bis zu welcher die Säure in dem gusseisernen Gefässe steigen darf, weil zuweilen die sich bildenden Dämpfe das Niveau der Flüssigkeit zu sehen verhindern.

Die Darstellung des Nitroglycerins geht in folgender Weise gefahrlos vor sich: In das Steinzeuggefäss (Fig. 29) bringt man zunächst 5—6 Liter eiskaltes Wasser, füllt das eiserne Gefäss (Fig. 30) bis zur Marke mit der Nitrirsäure an und stellt dann letzteres in das Steinzeuggefäss. Hierauf misst man mit der Mensur (Fig. 31) das Glycerin ab

und giesst es in einem dünnen Strahle, unter öfterem Absetzen und kreisförmigen Umrühren in die Nitrirsäure (Fig. 33). Auf 350 Grm. Glycerin rechnet man 2800 Grm. Nitrinsäure. Nachdem alles Glycerin eingetragen, rührt man noch 4—5 Minuten tüchtig um. Die sauern Dämpfe vermindern sich und bald sieht man auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Nitroglycerin als eine ölartige Schicht sich abscheiden.

Um das so erhaltene Präparat von der Säure zu trennen, entfernt man das eiserne Gefäss aus dem Kühlwasser und benutzt nun letzteres zum Fällen und zum Waschen des Nitroglycerins. Zu diesem Behufe giesst man den Inhalt des eisernen Gefässes in das Wasser in steinerne Behälter (Fig. 34). Das Nitroglycerin scheidet sich sofort am Boden des Gefässes in Gestalt eines gelblich gefärbten dicken Oeles ab. Zur Beförderung der Absonderung des Präparates rührt man die Flüssigkeit mit einer Weidenruthe um. Das saure Wasser trennt man von dem Nitroglycerin theils durch Decantiren, theils mit Hülfe des Scheidetrichters (Fig. 32).

Die Ausbeute an Nitroglycerin beträgt 500 — 700 Grm. (auf 350 Grm. Glycerin). In einer Stunde können 3—4 Operationen ausgeführt werden. Da, angesichts der grässlichen Unglücksfälle, die beim Transport und bei fahrlässigem Aufbewahren des Nitroglycerins durch Explosion desselben in jüngster Zeit in Belgien, in Newcastle, in Sydney, in Stockholm, in Bochum etc. sich ereignet haben, so macht E. Kopp den nicht genug zu beachtenden Vorschlag, das Nitroglycerin nie zu transportiren, sondern den für einen Tag erforderlichen Bedarf an Ort und Stelle des Verbrauches selbst darzustellen [1]).

Das Nitroglycerin ist eine ölartige Flüssigkeit von gelber bis bräunlicher Farbe, schwerer als Wasser. Im Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether u. s. w. Einer selbst wenig intensiven, jedoch länger anhaltenden Kälte ausgesetzt, krystallisirt es in langen Nadeln. Das beste Mittel, Nitroglycerin zur Detonation zu bringen, ist ein recht kräftiger Stoss und Schlag; übrigens lässt sich leicht und ohne grosse Gefahr mit ihm umgehen. In dünner Schicht flach ausgegossen, lässt es sich durch einen brennenden Körper nur schwierig entzünden und es brennt nur theilweise ab; man kann ein Nitroglycerin enthaltendes Fläschchen gegen einen Stein werfen, so dass es zerbricht, ohne dass das Präparat explodirt. Auch lässt es sich durch vorsichtiges Erwärmen ohne Zersetzung verflüchtigen; fängt es aber dabei lebhaft an zu kochen, so droht Detonation. Lässt man einen Tropfen Nitroglycerin auf eine mässig heisse Gusseisenplatte fallen, so verflüchtigt er sich ruhig; ist die Platte rothglühend, so entzündet sich

1) Herr Alfred Keller in Saverne (*Bas-Rhin*) liefert auf Verlangen nicht nur höchst concentrirtes Glycerin und die Nitrirsäure, sondern auch alle zur Nitroglycerindarstellung erforderlichen Gefässe und Geräthe.

der Tropfen unmittelbar und brennt ebenso wie ein Pulverkorn ohne Geräusch ab. Wenn dagegen die Platte nicht rothglühend, indessen doch so heiss ist, dass das Nitroglycerin sofort in's Kochen geräth, so zersetzt sich der Tropfen plötzlich unter heftiger Detonation. Uebrigens kann das Nitroglycerin, namentlich wenn es unrein und sauer ist, nach Verlauf einer bestimmten Zeit eine freiwillige Zersetzung erleiden, welche von Gasentwickelung und Bildung von Oxalsäure begleitet ist. Dieselbe rührt wahrscheinlich von einer ähnlichen Ursache her, wie die freiwilligen Explosionen des Nitroglycerins, deren beklagenswerthe Wirkungen durch die Zeitungen bekannt geworden sind. Da das Nitroglycerin in sehr gut zugestopften Flaschen eingeschlossen war, so konnten die bei seiner freiwilligen Zersetzung entstandenen Gase nicht entweichen, übten folglich einen starken Druck auf das Nitroglycerin aus, und unter diesen Verhältnissen war der geringste Stoss und die schwächste Erschütterung hinreichend, die Explosion hervorzurufen. Man muss daher (nach K. List[1]) dafür sorgen, dass die sich entwickelnden Gase ungehindert entweichen können, was bei ruhigem Stehen durch losen Verschluss, beim Versenden durch Sicherheitsventile geschehen kann. Auch durch Vermeidung von Erwärmung lässt sich, wie es scheint, der Zersetzung vorbeugen. Um das Sprengöl unexplodirbar zu machen, löst A. Nobel dasselbe in reinem Holzgeist (Methylalkohol) auf. Aus dieser Lösung, die unter dem Namen methylisirtes Sprengöl vorkommt, kann man das Nitroglycerin mit allen seinen Eigenschaften durch Behandeln mit Wasser wieder abscheiden. Zu vorstehendem Vorschlage bemerkt Ch. Seely[2]), dass derselbe in mehreren Beziehungen bedenklich sei, 1) wegen der Kosten des Holzgeistes und des Nitroglycerinverlustes beim Auswaschen, 2) wegen der Flüchtigkeit des Holzgeistes, der zum Theil an der Luft entweicht, so dass das Nitroglycerin ungeschützt zurückbleiben könne; 3) sei eine chemische Wirkung zwischen beiden Substanzen wahrscheinlich und 4) sei der Holzgeist und dessen Dampf sehr entzündlich und gebe letzterer, mit Luft gemischt, ein explodirendes Gemenge. In Amerika sind noch verschiedene andere Vorschläge aufgetaucht, das Nitroglycerin unexplodirbar zu machen. So ist empfohlen worden, dasselbe — ähnlich wie es Gale für Schiesspulver mittelst Glassand bewirken will — mit Sand oder einem ähnlichen Körper zu vermengen, wodurch aber das Gewicht und Volumen vergrössert und durch die Adhäsion des Sprengöls am Sande Verlust herbeigeführt wird. Um den Unglücksfällen vorzubeugen, die beim Umgehen mit gefrornem Nitroglycerin sich ereignet haben, schlägt Rudberg (1868) einen Zusatz von Benzol oder Nitrobenzol vor, wodurch das Nitroglycerin selbst bei sehr niederer Tem-

1) Jahresbericht 1866 p. 298.
2) Jahresbericht 1866 p. 297.

peratur nicht mehr friere. Auch sei mit Benzol etc. versetztes Nitroglycerin beim Transport weit weniger gefährlich, ohne in seiner Wirksamkeit etwas eingebüsst zu haben. H. Wurtz[1]) macht den sehr beachtenswerthen Vorschlag, das Nitroglycerin mit einer gleich dichten Lösung von Zink-, Kalk- oder Magnesianitrat zu einer Emulsion zu verarbeiten und die Emulsion bei dem Gebrauch mit Wasser zu versetzen, worauf das Sprengöl sich abscheidet und durch Decantiren von dem Zusatze getrennt werden kann. Seely schlägt endlich vor, der Zersetzung des Sprengöls dadurch vorzubeugen, dass man darin eine kleine Menge einer Substanz suspendirt, welche jede Spur der sich etwa bildenden Säure neutralisirt (ohne dabei jedoch ein Gas zu bilden). Alle diese Vorschläge sind jedoch sofort gegenstandslos, wenn E. Kopp's Vorschlag der Bereitung des Präparates an Ort und Stelle der Anwendung Anklang findet. Der Geschmack des Nitroglycerins ist zuckerartig, zugleich aber brennend und gewürzhaft. Es wirkt giftig; schon in sehr kleinen Dosen verursacht es heftigen Kopfschmerz. Sein Dampf wirkt ähnlich und dieser Umstand könnte der Verwendung des Präparates in tiefen Stollen und auf wetternöthigen Strecken, wo die Dämpfe nicht so leicht abziehen können, wie bei Steinbruchs- und Tagebauen, möglicherweise hinderlich sein.

Ein Gemisch, das zur Darstellung des Nitroglycerins sehr geeignet ist, wird nach Nobel erhalten, wenn man in $3^1/_2$ Th. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gewicht 1 Th. Kalisalpeter löst und abkühlt. Es krystallisirt dann ein Salz aus, welches aus 1 Aeq. Kali, 4 Aeq. Schwefelsäure und 6 Aeq. Wasser besteht. Jene Säure scheidet beim Abkühlen auf 0° fast die ganze Menge des gebildeten Salzes aus und kann von letzterem durch vorsichtiges Abgiessen befreit werden. Tropft man einer solchen Säure Glycerin zu, so geht sehr rasch die oben erwähnte Bildung des eigentlichen Sprengöles vor sich, welches durch Wasser abgeschieden und gewaschen das Trinitroglycerin darstellt.

Die Anwendung des Nitroglycerin betreffend, so ist als ausgemacht zu betrachten, dass dieses Präparat nur als Sprengmittel, nie als Geschütz- oder Gewehrpulversurrogat verwendet werden kann. Die Kosten beim Sprengen mit Nitroglycerin im Vergleich zum Sprengpulver sind weit geringer, man erspart mindestens

$^5/_6$ von den Bohrarbeiten und
$^1/_6$ vom Pulver.

Die Art der Ladung und Entzündung beim Sprengen mit Wasser- und mit Sandbesatz ergiebt sich aus den beistehenden Zeichnungen. Bei Fig. 35 erhält das Bohrloch zunächst eine Ladung Nitroglycerin *ab*, in welche eine mit Zündhütchen *e* versehene Zündschnur *d* taucht; der Raum *bc* über dem Nitroglycerin ist mit Wasser angefüllt. Bei An-

1) Jahresbericht 1866 p. 297.

wendung von Sand (Fig. 36) dient, unter dem Spiegel *b b* des Nitroglycerins eintauchend, der an der Zündschnur *f* hängende Zünder *c* von Holz, der unten mit Kork *d* verschlossen und mit Pulver *e* angefüllt ist; der Raum *g* über dem Nitroglycerin wird mit Sand angefüllt. Eine Modification dieser Anordnung ist Fig. 37. Hier ist *bb* die Patrone, *f* die Pulver-

Fig. 35.

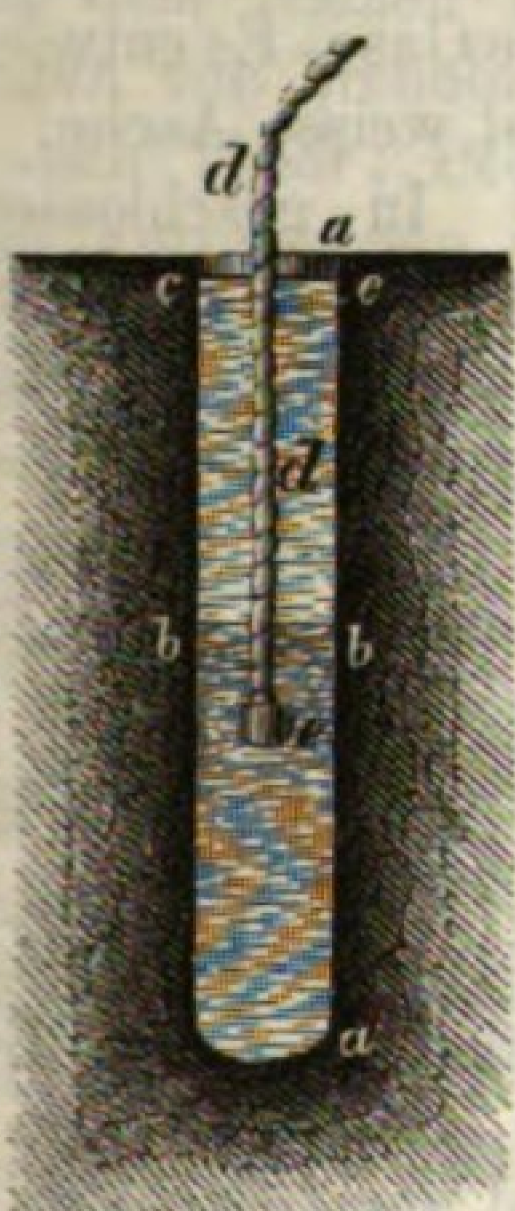


Fig. 36.

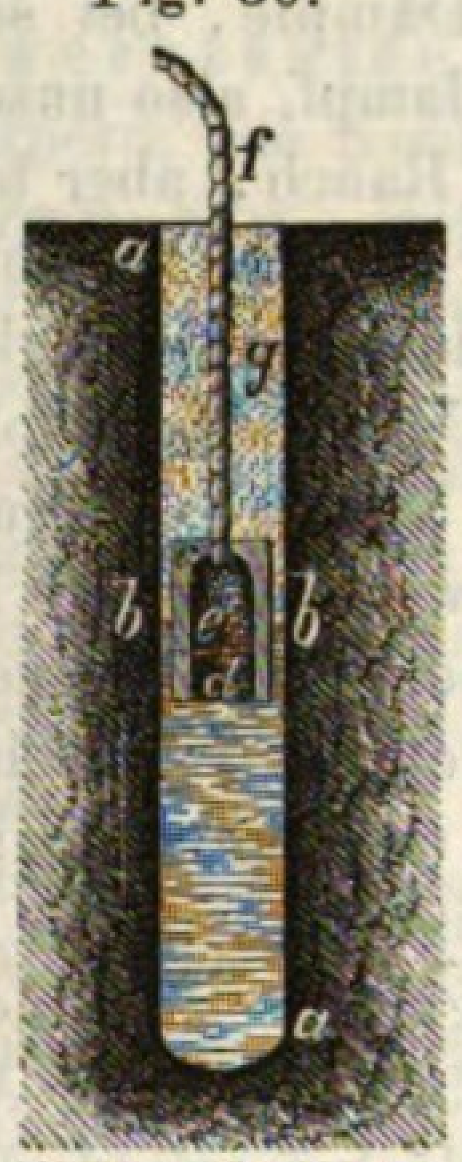
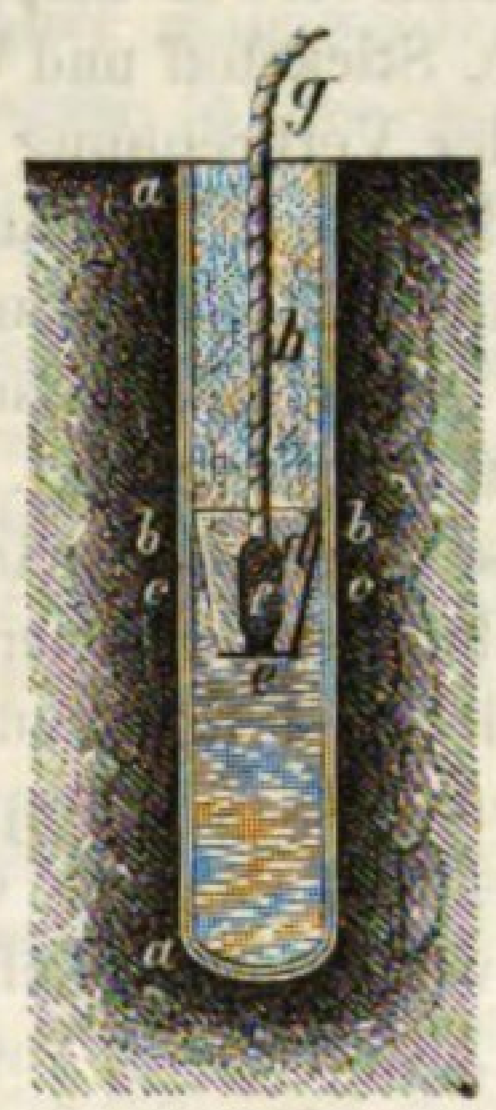


Fig. 37.



kammer, *e* der Kork, *c c* der Spiegel des Nitroglycerins, *g* die Zündschnur, *h* die Sandauffüllung. Bei sogenannten schwebenden Bohrlöchern, die in der Decke des Gesteins angebracht sind, wird das Nitroglycerin in Blechkapseln oder solchen aus Pappe eingeführt. Die Zündschnur hat 4—6, ja selbst unter Umständen 8 Minuten lang zu brennen, damit die Arbeiter hinlänglich Zeit haben, sich in Sicherheit zu bringen. So wie das Feuer die Patrone berührt, findet deren Entzündung und sofort auch die Explosion des Nitroglycerins statt [1]).

Unter dem Namen Nobel's Dynamit bringt Nobel seit 1867 [2]) ein neues Sprengmaterial in den Handel, welches dadurch hergestellt wird, dass man irgend einen porösen Körper wie Infusorienerde oder Kieselguhr mit Nitroglycerin tränkt. Eine Probe davon gab bei der Untersuchung in 100 Theilen

Nitroglycerin	74,8
Kieselerde	25,2
	100,0

in andern Mustern sollen nur 56—63 Proc. Nitroglycerin gefunden worden sein. Das Dynamit soll, nach in Stockholm und Berlin angestellten Versuchen, grosse Vorzüge vor dem Nitroglycerin haben,

1) Anweisung über Aufbewahrung u. Anwendung des Nitroglycerins siehe Dingl. polytechn. Journ. CLXXXVII p. 269.

2) Jahresbericht 1867 p. 246.

namentlich den, selbst durch den stärksten Stoss nicht zu explodiren. Das Pulver bedarf in Folge dessen einer künstlichen Zündung, wobei es eine solche Gewalt ausüben soll, dass selbst ohne Besatz die grössten Eisenblöcke gesprengt werden. Als Eigenschaften des Dynamits werden angegeben: Es verbrennt in offenem Raume oder unter üblicher Verpackung ohne Explosion. Es entwickelt bei seiner Verbrennung in der Luft etwas salpetrige Dämpfe, bei seiner Explosion nur Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf, also unschädliche Gase. Es entwickelt bei der Verbrennung keinen Rauch, aber hinterlässt weisse Asche. Es erleidet keine Veränderung durch Feuchtigkeit. In geschlossenem Raume mit sehr starker Widerstandsfähigkeit explodirt es durch Funken; unter allen anderen Umständen erfolgt die Explosion nur durch künstliche Zündung. Die Vorzüge gegen Sprengpulver sollen sein: Grosse Arbeitsersparniss, weil weniger Bohrlöcher von geringerem Durchmesser erforderlich sind. Eine grosse Beschleunigung der Arbeit, da sich die Sprengungen doppelt so rasch, wie bei Schiesspulver ausführen lassen. Ersparniss von Sprengmaterialkosten. Das Dynamit kostet vier Mal so viel, leistet aber acht Mal so viel als Pulver. Die fast vollständige Gefahrlosigkeit. Unschädlichkeit der Explosionsgase und Abwesenheit von Rauch. Einfache Anwendung bei nassen Bohrlöchern. Da weniger Bohrlöcher erforderlich sind, Ersparniss von Gezähkosten. Als Anweisung für den Gebrauch wird gegeben: Man soll sich geleimter Papierpatronen bedienen, in welche das Pulver fest eingedrückt werden soll. In Kohle kann das Pulver locker verwendet werden. Zur Zündung bedient man sich einer Zündschnur mit aufgeschobenem und mittelst Zange darauf festgekniffenen Patentzündhütchen. Diese wird 3 Centimenter tief in das Pulver geschoben, dies fest angedrückt und die Patrone mit einem Papierstöpsel geschlossen. Der Besatz wird aus losem Sand hergestellt. Als Vorsichtsmaassregeln wird vorgeschrieben: Vermeiden des Stäubens mit dem Pulver, weil der Staub giftig ist, und Füllen der Patrone mit einem Löffel aus demselben Grunde. Ferner soll es im Interesse der Oekonomie gerathen sein, möglichst enge Bohrlöcher zu bohren, da sie bei der grossen Kraft des Dynamits ausreichen. (N o b e l verkauft das Dynamit mit Emballage in Fässern von 50 Pfund per Pfund zu 18 Sgr. Patentzündhütchen für Dynamit kosten 100 Stück 15 Sgr.) Bestätigen sich die Angaben in der Praxis, so würde das Dynamit wohl unter den Sprengmitteln den ersten Rang einnehmen. Denn die einzige Gefahr des giftigen Staubes würde sich durch feuchte Aufbewahrung heben lassen, da ja die Feuchtigkeit dem Sprengmittel nicht schaden soll.

(Als Anhang zum Schiesspulver.)

§. 61.

Die chemischen Principien der Feuerwerkerei.

Mit dem Namen Feuerwerkssätze bezeichnet man gewisse Mischungen von brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, in einzelnen Fällen auch Theer, Pech, Werg u. s. w., mit Sauerstoff abgebenden, d. h. die Verbrennung unterhalteuden Körpern, von welchen letzteren namentlich der Salpeter und das chlorsaure Kali Anwendung finden. Diese Mischungen sollen, je nach dem Zwecke, den sie zu erfüllen haben, unter grösserer oder geringerer Gas-, Licht- und Wärmeentwickelung bald schneller, bald weniger schnell verbrennen. Je nach ihrer Bestimmung nennt man diese Mischungen Brandsätze, Zündsätze, Leuchtsätze u. s. w.

Bei einer rationellen Darstellung von Feuerwerkssätzen hat man darauf zu sehen, dass von den Materialien kein Ueberschuss, weder der brennbaren Körper, noch der Verbrennungsunterhalter, und von den zur Verbrennung nichts beitragenden, fremden, jedoch unvermeidlichen Substanzen, wie z. B. von den Bindemitteln, welche die pulverförmigen Sätze zusammenhalten, nur die unumgänglich nothwendige Menge angewendet werde. Es lässt sich theoretisch sehr leicht ermitteln, in welchem Gewichtsverhältniss die brennbaren Körper und die Verbrennungsunterhalter zu mischen seien. So wäre es z. B. bei der Mischung von Salpeter und Schwefel, um einen Feuerwerkssatz darzustellen, unzweckmässig, auf 1 Aequivalent Salpeter, 1 Aequivalent Schwefel (I) oder auf 1 Aequivalent Salpeter 4 Aequivalente Schwefel (II) anzuwenden; im zweiten Falle hätte man zu viel des brennbaren Körpers, im ersten Falle zu viel des Verbrennungsunterhalters angewendet:

(I) S kann aus KO, NO_5 höchstens 3 O aufnehmen, daher bleiben 3 O unbenutzt;

(II) 4 S und KO, NO_5 geben entweder KS und $2 SO_3$ oder ein Gemenge von KO, SO_3, KS und SO_2; in beiden Fällen ist daher Schwefel übrig, welcher unbenutzt bleibt.

In vielen Fällen vermag man jedoch nicht, die Art der Zersetzung der Feuerwerkssätze anzugeben, weil die Verwandtschaftskraft der in den Sätzen in Wechselwirkung tretenden Körper von den bekannten Gesetzen abweicht, je nachdem noch nicht wissenschaftlich erörterte Nebenumstände auf den Zersetzungsprocess ihren Einfluss äussern. Erst dann, wenn man die constant auftretenden Zersetzungsprodukte der Feuerwerkssätze erkannt und gewisse Fragen bezüglich der Wärmeentwickelung bei der Verbrennung der brennbaren Körper zu verschiedenen Oxydationsstufen und bezüglich der specifischen Wärme beant-

wortet haben wird, erst dann wird man im Stande sein, zur Beurtheilung des Werthes eines Satzes chemische Principien anzuwenden. Es kommt nicht selten vor, dass man alte, aus der Vorzeit überlieferte Sätze, welche die Wissenschaft nicht zu rechtfertigen vermag, die sich aber in der Praxis bewähren, beibehält.

Die am häufigsten angewendeten Sätze bestehen aus Salpeter, Schwefel und Kohle und zwar entweder in dem Verhältniss wie im Schiesspulver oder mit Ueberschuss von Schwefel und Kohle. Gewisse Sätze enthalten anstatt des Salpeters und neben demselben chlorsaures Kali und gewisse Salze, welche letztere nicht zur Verbrennung wesentlich sind, sondern der Mischung während des Brennens eine grosse Leuchtkraft oder eine bestimmte Färbung ertheilen. Zu derartigen Sätzen gehören die Signal- oder Leuchtsätze.

Feuerwerkssätze, welche bei schneller Verbrennung grosse Gasmengen und dadurch stark treibende Kraft entwickeln sollen, sogenannte Treibsätze, enthalten wesentlich Schiesspulver. Beabsichtigt man eine langsame Verbrennung des Schiesspulvers, so verwendet man dasselbe in nicht gekörntem Zustande, als Mehlpulver und mehr oder weniger stark zusammengepresst wie in den Raketen. Will man dagegen eine plötzliche Verbrennung, wie z. B. in den Kanonenschlägen, so wendet man gekörntes Pulver an.

Der sogenannte Salpeterschwefel ist ein Gemenge von 1 Aequivalent Salpeter (3 Gewichtstheilen) und 2 Aequivalenten Schwefel (1 Gewichtstheil), welcher als Hauptbestandtheil für diejenigen Sätze angewendet wird, welche langsamer verbrennen und zu gleicher Zeit starkes Licht entwickeln sollen. Für sich allein ist der Salpeterschwefel keiner Anwendung fähig, weil er nicht die zu seinem Fortbrennen erforderliche Hitze entwickelt, ferner als treibende Kraft nicht benutzt werden kann, weil er im günstigsten Falle nur 1 Aequivalent schwefliger Säure zu liefern vermag:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Salpeter } KO, NO_5 \\ \text{Schwefel } 2\,S\end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{l}\text{Schwefelsaures Kali } KO, SO_3 \\ \text{Schweflige Säure } SO_2,\end{array}\right.$$

d. i. auf 1 Volumen der Mischung nur ungefähr 7,28 Volumen Gas. Deshalb vermischt man den Salpeterschwefel mit Kohle oder Mehlpulver. Der graue Satz, der als Grundmischung für andere Sätze benutzt wird, welche langsam verbrennen und dabei intensives Licht entwickeln sollen, besteht aus 93,46 Theilen Salpeterschwefel und 6,54 Theilen Mehlpulver. Dieser Satz übertrifft an Lichtstärke und ungefärbter Weisse alle übrigen Sätze; er ist dabei der einfachste, gefahrloseste und wohlfeilste. Das leuchtende Princip darin ist das nicht flüchtige und unschmelzbare schwefelsaure Kali, welches mechanisch in der Flamme durch die Gasentwickelung aufgerissen wird und so den Körper

der Flamme bildet. Auf diesem Principe beruhen zunächst auch alle Färbungen der Flamme: das Salz, welches die Färbung hervorrufen soll, muss bei der Temperatur der Verbrennung des Satzes noch feuerbeständig sein. Je schwerer sich das färbende Salz in der Flamme mit aufreissen lässt, desto heftiger muss die Gasentwickelung sein. Das Substrat gefärbter Flammen muss ein weisses Licht haben; mithin können Sätze, die viel Kohle enthalten, nicht wohl die Grundlage bunter Flammen geben. Obgleich reiner Salpeterschwefel mit möglichst wenig Kohle sich in Bezug auf sein Licht am besten dazu eignen würde, so hat er doch nicht Kraft genug, um die beigemengten Substanzen in hinreichender Menge glühend emporzureissen. Ein günstiges Resultat wird mit dem Chlorkalischwefel, einem Gemisch von 1 Aequivalent chlorsaurem Kali (4 Theile) mit 2 Aequivalenten Schwefel (1 Theil) erzielt; man benutzt überhaupt dieses Gemisch als Gemengtheil zu Sätzen, bei denen schnelle Entzündlichkeit und schnelle Verbrennung in Betracht kommen. Früher wurde es als Zusatz zu solchen Feuerwerkssätzen benutzt, welche aus langsamer verbrennlichen Salzen bestanden. Ein Gemenge von Schwefel, Kohle und chlorsaurem Kali stellt ein sehr wirksames Percussionspulver dar.

Der Frictionszündsatz ist ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Schwefelantimon und chlorsaurem Kali; es ist durch Reibung, Schlag und Stoss entzündlich und findet zur Entzündung des Schiesspulvers mittelst der sogenannten Schlagröhren in groben Geschützen Anwendung. Noch sicherer wirkt die Armstrong'sche Mischung, aus chlorsaurem Kali und rothem Phosphor bestehend.

Der Satz zu Zündnadelgewehren besteht entweder aus einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefelantimon oder aus einer Knallquecksilbermischung. Folgende Vorschrift liefert ein gutes Präparat: 16 Th. chlorsaures Kali, 8 Th. Schwefelantimon, 4 Th. Schwefelblumen, 1 Th. Kohlenpulver werden mit etwas Gummi- oder Zuckerwasser angefeuchtet, worauf man noch 5 Tropfen Salpetersäure hinzufügt. Von diesem Satze befindet sich eine kleine Quantität (die Zündpille) an der Patrone. Die Reibung einer im Augenblicke des Abdrückens schnell vorwärts geschobenen stählernen Nadel bewirkt die Entzündung des Satzes. Die explosiven Körper und ihre Anwendbarkeit zu Kriegszwecken sind, wenn man von dem Knallquecksilber absieht, noch nicht gehörig studirt. Beachtenswerth erscheinen der Nitromannit (Knallmannit) und das Knallanilin (chromsaures Diazobenzol), welches durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin und Fällen des Produktes mit einer Lösung von Kali-Bichromat erhalten wird. Nach Caro und Griess ist das Knallanilin ein Körper, welcher das Knallquecksilber ersetzen könnte. Einer Anwendung in der Pyrotechnik scheint auch das pikrinsaure Kali fähig, welches seit einiger Zeit in der chemischen Fabrik von Casthelaz in Paris massenhaft dargestellt wird. De-

signolle[1]), welcher bei der Bereitung des Schiesspulvers den Salpeter durch Kalipikrat ersetzen will, sah bei der Explosion des pikrinsauren Kalis verschiedene Produkte sich bilden, je nachdem die Entzündung in freier Luft (α) oder unter Druck, wie in einem Geschütze (β) vor sich geht. Es bilden sich in beiden Fällen:

$$\alpha)\ \underbrace{C_{12}H_2K(NO_4)_3O_2}_{\text{Pikrinsaures Kali}} = KO, CO_2 + 5\,C + N + NO_2 + 4\,CO_2 + C_2NH;$$

$$\beta)\ \text{„ „ „} = KO, CO_2 + 6\,C + 3\,N + 5\,CO_2 + 2\,H + O.$$

Bei der Bereitung von Minenpulver mengt man das pikrinsaure Kali mit Kalisalpeter, zu Geschütz- und Gewehrpulver wird ausserdem noch Kohle gesetzt. Für Gewehrpulver werden 20 Proc., für Geschützpulver 8—15 Proc. pikrinsaures Kali angewendet. Ausserdem dient das genannte Salz in England und in Nordamerika in grosser Menge zum Füllen der Bomben, die zum Durchschlagen der Schiffspanzerplatten bestimmt sind. Wenn diese Bomben gegen die Platten antreffen, so setzt sich die grosse in ihnen angesammelte lebendige Kraft in Wärme aus, durch welche die Kugel sofort bis zum Rothglühen erhitzt und das pikrinsaure Kali unter Explosion zersetzt wird.

Die Brandsätze bestehen wesentlich aus Mehlpulver und grauem Satz und gewissen organischen Substanzen, wie Pech, Theer, Harz u. s. w., welche sich leicht entzünden und leicht verbrennlich sind, zu ihrer vollständigen Verbrennung jedoch eine viel längere Zeit brauchen, als die am langsamsten verbrennenden Feuerwerkssätze. Die Temperatur, die sich bei der Verbrennung der Sätze erzeugt, ist eine viel höhere, als die zum Entzünden von Holz erforderliche, sie ist aber zu schnell vorübergehend, um eine Entwickelung der brennbaren Gase aus dem Holze, die zum Fortbrennen desselben nothwendig sind, zu bewirken. Eine länger fortdauernde Hitze erzeugen nur jene organischen Substanzen, indem sie, durch den Feuerwerkssatz entzündet, Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche die Entzündung von Holz und ähnlichen brennbaren Körpern bewirken.

Um farbige Feuer[2]) hervorzubringen, bedarf man neben dem weissen Lichte eines rothen, blauen und eines gelben; die übrigen lassen sich zum grössten Theile durch Mischung hervorbringen. Die Sätze sollen mit dem geringsten Volumen die grösste Wirkung erzeugen, aus den möglichst billigen Substanzen bestehen, sich unverändert aufbewahren lassen und möglichst gefahrlos in Bezug auf Explosion und Ein-

1) Moniteur scientifique 1868 p. 713.

2) Vorschriften zur Herstellung bengalischer Fackeln giebt G. Thenius, Jahresbericht 1864 p. 227.

athmung der Verbrennungsprodukte sein. Das sogenannte Kaltgeschmolzenzeug, das aus grauem Satze, Mehlpulver und Schwefelantimon unter Alkohol zusammengerührt wird, wird zum weissen Feuer benutzt. Von den übrigen Körpern, welche zur Erzeugung von bunten Flammen Anwendung finden, sind es hauptsächlich der salpetersaure Baryt, der salpetersaure Strontian, das salpetersaure Natron und das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak. Anstatt des zur Hervorbringung eines rothen Feuers gebräuchlichen salpetersauren Strontians wendet man nach M. Meyer vortheilhaft ein Gemenge von 70 bis 80 Proc. Chlorkalischwefel mit 20 bis 30 Proc. kohlensaurem Strontian an. Dieser Satz ist weit wohlfeiler, vollkommen luftbeständig und, wenn man das Strontiansalz und den Schwefel für sich abreibt, eben so das chlorsaure Kali, und sie dann mit der Hand mengt, so entsteht auch nicht die mindeste Gefahr. Kohlensaurer Kalk mit Chlorkalischwefel giebt ebenfalls eine schöne rothe Flamme. Gelb lässt sich mit salpetersaurem oder wasserfreiem kohlensauren Natron und Chlorkalischwefel erzeugen. Blau wird durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, Grün durch salpetersauren Baryt hervorgebracht.

Die in der Kriegsfeuerwerkerei gebräuchlichen Mischungsverhältnisse sind folgende, für 100 Theile berechnet:

	Grün.	Roth.	Gelb.	Blau.	Weiss.
Chlorsaures Kali	32,7	29,7	—	54,5	—
Schwefel	9,8	17,2	23,6	—	20
Holzkohle	5,2	1,7	3,8	18,1	—
Salpetersaurer Baryt	52,3	—	—	—	—
Salpetersaurer Strontian	—	45,7	—	—	—
Salpetersaures Natron	—	—	9,8	—	—
Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak	—	—	—	27,4	—
Salpeter	—	—	62,8	—	60
Schwefelantimon	—	—	—	—	5
Mehlpulver	—	—	—	—	15

Zu Theaterfeuer oder bengalischen Flammen wendet man folgende Mischungen an:

Weiss:

Salpeter	32	oder	Salpeter	32
Schwefel	10		Schwefel	8
Schwefelantimon	3		Schwefelantimon	12
Ungelöschter Kalk	4		Mennige	11

Roth:

Salpetersaurer Strontian	20	oder	Salpetersaurer Strontian	24
Chlorsaures Kali	2		Chlorsaures Kali	3
Schwefel	5		Schwefel	8
Schwefelantimon	2		Schwefelkupfer	3
Kohle	1		Calomel	6
			Schellac	1

Gelb:

Salpetersaures Natron	48	oder	Schwefelantimon	4
Schwefel	16		Kohle	1

Grün:

Salpetersaurer Baryt	8	oder	Salpetersaurer Baryt	10
Chlorsaures Kali	3		Chlorsaures Kali	4
Schwefel	3		Calomel	10
			Schwefel	8
			Kienruss	2
			Schellac	1

Eine prachtvolle weisse Flamme, welche mit einem blauen Rande umgeben ist, erhält man nach Uhden aus 20 Th. Kalisalpeter, 5 Th. Schwefel, 4 Th. Schwefelkadmium und 1 Th. Kohle. Das Magnesiumlicht ist gleichfalls in neuerer Zeit zu pyrotechnischen Zwecken anzuwenden vorgeschlagen und in dem abyssinischen Feldzuge 1868 von Seite der Engländer wirklich angewendet worden. Chlorthallium giebt in geeigneter Mischung eine prächtig grüne Flamme. Nach Dessignolle und Casthelaz lassen sich prächtige farbige Flammen mit pikrinsaurem Ammoniak erhalten und zwar aus folgenden Mischungen:

Gelb	Pikrins. Ammoniak	50
	Pikrins. Eisenoxydul	50
Grün	Pikrins. Ammoniak	48
	Salpeters. Baryt	52
Roth	Pikrins. Ammoniak	54
	Salpeters. Strontian	46

II. Technik der Natronsalze.

§. 62.

Die Natronsalze (sels de soude, *soda-salts*) werden theils von der Natur geliefert, wie das Chlornatrium als Steinsalz oder in Form von Meerwasser und Soole, oder sie sind chemische Produkte, die zum grossen Theil durch Umsetzung der Bestandtheile des Chlornatriums entstanden sind. Bei der enormen Wichtigkeit der Natronsalze für die wirthschaftlichen Verhältnisse des heutigen Culturlebens bildet somit das Chlornatrium eine der materiellen Hauptgrundlagen der chemischen Industrie eines Landes, abgesehen davon, dass es in physiologischer Hinsicht als Nahrungsbestandtheil im Thier- und Menschenleben eine hervorragende Rolle spielt.

Die hauptsächlichsten Natronsalze sind ausser dem Chlornatrium (oder Kochsalz) die Soda (als einfach- und zweifach-kohlensaures Natron und als Aetznatron), das schwefelsaure Natron (in der Technik und im Handel die Namen Glaubersalz oder schlechtweg Sulfat führend), das unterschwefligsaure Natron, der Borax (borsaures Natron) und endlich der schon Seite 65 besprochene Natronsalpeter.

Das Kochsalz.[1])

§. 63.

Vorkommen desselben in der Natur.

Das Kochsalz (Salz, Chlornatrium, sel marin, *common salt*) ist sowol im festen Zustande (als Steinsalz), als auch aufgelöst im Meerwasser, im Wasser der Salzseen der Steppen und Wüsten und der

1) Literatur: C. J. B. Karsten, Lehrbuch der Salinenkunde, 2 Bde., Berlin 1846 u. 1847; G. Bischof, Lehrbuch d. chemischen u. physikalischen Geologie, 2. Aufl, Bonn 1864 Bd. II p. 11—77; F. Bischof, Die Steinsalz-

Salzsoolen in der Rinde des Erdkörpers in reichlichster Menge vorhanden. In 100 Theilen besteht es aus

Chlor	Cl	35,5	60,41
Natrium	Na	23	39,59
		58,5	100,00

Als Steinsalz (sel gemme, sel de roche, *rock-salt)* findet sich das Kochsalz in grossen Lagern fast in allen Gebirgssystemen, von den Dolomiten und Gypsen des Zechsteines an aufwärts bis in die Tertiärgebilde hinein. Es kommt mit Zwischenlagern von Thon und Gyps in grossen, fast ganz reinen Stöcken in Lagern von bedeutender Mächtigkeit, meist erst in Tiefen von 100 Metern vor. Massenhafte Steinsalzlager finden sich in den Tertiärgebilden der Karpathen und zwar im Norden derselben bei Wieliczka, Bochnia, Laczko, Stebrik etc., in der südlichen Abdachung bei Szlatina, Vizackna u. s. w., in der Kreideformation bei Cardona in der spanischen Provinz Catalonien; in den Alpen, und zwar in den Ostalpen Bayerns, dann in Salzburg und Tyrol sind die allbekannten Salzlager von Berchtesgaden, Hall, Hallein, Ischl u. s. w. In der Triasformation kommen wichtige Salzlager vor im Teutoburger Walde, im nördlichen Württemberg (Friedrichshall, Schwäbischhall, Clemenshall), im Schwarzwalde (Rottenmünster, Sulz, Schwenningen), in der preussischen Provinz Sachsen, oben an die berühmten Salzlager von Stassfurt und Erfurt, und in der Mark Brandenburg zu Sperenberg bei Berlin. Bemerkenswerth und von hohem Interesse ist das gleichzeitige Vorkommen von Steinsalz und Petroleum in den Alpen, den Karpathen, im asiatischen Russland (insbesondere am Kaukasus), in Syrien, Persien und an den Abfällen des Himalaya; in Afrika (Centralafrika, Algerien und Abyssinien), in Amerika (in den Vereinigten Staaten und in Canada, ferner am Fusse der peruanischen und bolivischen Anden) u. s. w. Nicht selten findet sich das Steinsalz mit Thon oder Mergel gemengt und bildet dann den Salzthon oder das Haselgebirge, aus welchem die Salzberge Bayerns und der angrenzenden deutsch-österreichischen Länder (Salzburg, Tyrol, Steiermark) bestehen. Von den ursprünglichen Lagerstätten des Steinsalzes ist sein secundäres Vorkommen zu unterscheiden. Atmosphärische Wasser, welche in die Tiefe dringen, lösen Salztheile auf und führen sie auf die Oberfläche. Auf solche Weise bilden sich sowol einzelne Salz-

werke bei Stassfurt, Halle 1864; C. W. Gümbel, Geognostische Beschreibung des bayerischen Alpengebirges, Gotha 1861 p. 166; Balard, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1864 Tome III p. 361—384; Ph. Schwarzenberg, Die Technologie der chemischen Produkte, Braunschweig 1865 p. 63—177; Fr. Behne in Prechtl's technol. Encyclopädie, Supplement, Bd. IV, 1865 p. 58—205; A. von Kripp, Chemische Untersuchung der ost- und westgalizischen Salzgebirges- und Salinenprodukte, 1867; B. Kerl, Grundriss der Salinenkunde, Braunschweig 1868.

quellen, als auch Salzsümpfe und Salzseen, aus denen durch allmälige Verdampfung das Salz sich wieder abscheidet; damit steht auch das Vorkommen des Kochsalzes als Efflorescenz aus dem Boden der Salzsteppen (Steppensalz, Wüstensalz, Erdsalz) in Zusammenhang, wie es der Fall ist am Kaspischen Meere, im Hochlande von Tibet, am nördlichen Abhange des afrikanischen Hochlandes. Bekanntere Salzseen sind der salzige See bei Eisleben, der Eltonsee in der Nähe der Wolga, das todte Meer in Palästina und der durch die Mormonen bekannt gewordene *Salt-Lake* bei Utah im Osten von dem Felsengebirge in Nordamerika. Was die Bildung der Salzquellen oder Soolen betrifft, so erleidet es keinen Zweifel, dass sie ihren Kochsalzgehalt durch Auslaugung von Steinsalz sich aneigneten. Der grossen Verbreitung der Flötzformation, welche durch das Vorkommen von Steinsalz sich besonders auszeichnet, entspricht die grosse Anzahl von Salzquellen in Deutschland. Das Kochsalz findet sich endlich im Meerwasser als See- oder Meersalz (sel marin, *sea salt, bay salt*), oder in den Polargegenden auf den Eisflächen in Körnerform abgeschieden, wo es den Namen Rassol führt.

§. 64.

Die technologische Gewinnung des Kochsalzes.

Von den verschiedenen Arten der Gewinnung des Kochsalzes haben speciell drei ein erhöhtes Interesse, nämlich die Gewinnung

1) aus dem Meerwasser,
2) als Steinsalz,
3) aus den Salzquellen oder Soolen.

1) Die Verarbeitung des Meerwassers auf Kochsalz und andere Produkte.

Das Meerwasser der verschiedensten Gegenden enthält immer dieselben Bestandtheile. Die Verschiedenheit der Menge derselben ist äusserst gering und wird durch gewisse örtliche Verhältnisse, durch den Untergrund des Meeres, durch die Verdünnung des Meerwassers an den Küsten und Mündungen der Flüsse durch Flusswasser, durch Eismassen in den Polargegenden u. s. w. bedingt. Im Allgemeinen hat man die Beobachtung gemacht, dass der Salzgehalt des Meerwassers vom Pol nach dem Aequator sowol, als auch von der Oberfläche nach dem Grunde des Meeres hin zunimmt. Das specifische Gewicht des Meerwassers schwankt bei + 17° zwischen 1,0269 und 1,0289; das des Rothen Meeres ist weit höher und beträgt 1,0306. Die Menge der festen Bestandtheile beträgt in 100 Theilen Meerwasser aus:

dem grossen Ocean	3,47 Th.
dem atlantischen Ocean	3,55 ,,
der Nordsee	3,43 ,,
dem Mittelmeer bei Cette	3,76 ,,
der Ostsee	3,24 ,,

Nach G. Forchhammer's Untersuchungen[1]) ist der mittlere Gehalt an fester Substanz im Meerwasser 3,43 Proc. In 100 Th.

	Grosser Ocean.	Atlantischer Ocean.	Nordsee.	Rothes Meer.
Chlornatrium	2,5877	2,7558	2,5513	3,030
Bromnatrium	0,0401	0,0326	0,0373	0,064
Schwefelsaures Kali	0,1359	0,1715	0,1529	0,295
Schwefelsaurer Kalk	0,1622	0,2046	0,1622	0,179
Schwefelsaure Magnesia	0,1104	0,0614	0,0706	0,274
Chlormagnesium	0,4345	0,3260	0,4641	0,404
Chlorkalium	—	—	—	0,288
	3,4708	3,5519	3,4384	4,534

Das in den verschiedenen Meeren aufgelöste Salz ist, wie folgt, zusammengesetzt:

		Kaspisches Meer.	Schwarzes Meer.	Ostsee.	Nordsee durchschnittl. von 7 Stellen.	Mittelländ. Meer durchschnittl. von 3 Stellen.	Atlant. Ocean durchschnittl. von 3 Stellen.	Todtes Meer durchschnittl. von 5 Stellen.
Gehalt überhaupt	feste Salzmasse	0,63	1,77	1,77	5,31	3,37	3,63	22,30
	Wasser	99,37	98,23	98,23	96,69	96,63	96,37	77,70
Die gelösten festen Bestandtheile enthalten in 100 Theilen	Chlornatrium	58,25	79,39	84,70	78,04	77,07	77,03	36,55
	Chlorkalium	1,27	1,07	—	2,09	2,48	3,89	4,57
	Chlorcalcium	—	—	—	0,20	—	—	11,38
	Chlormagnesium	10,00	7,38	9,73	8,81	8,76	7,86	45,20
	Bromnatrium und -Magnesium	—	0,03	—	0,28	0,49	1,30	0,85
	Schwefels. Kalk	7,78	0,60	0,13	3,82	2,76	4,63	0,45
	Schwefelsaure Magnesia	19,68	8,32	4,96	6,58	8,34	5,29	—
	Kohlens. Kalk und Magnesia	3,02	3,21	0,48	0,18	0,10	—	—
	Stickstoffhaltige und bituminöse Substanzen	—	—	—	—	—	—	1,00

1) Jahresbericht 1863 p. 300.

Nach den Ergebnissen vorstehender Analysen enthält 1 Kubikmeter Meerwasser ungefähr

an Chlornatrium	28—31	Kilogr.
„ Chlormagnesium	5— 7	„
„ schwefelsaurer Magnesia	6	„
„ Gyps	5— 6	„
„ Chlorkalium	1	„
„ festen Bestandtheilen	40—50	„

§. 65.

Man erhält das Kochsalz aus dem Meerwasser
a) vermittelst der Salzgärten durch Verdunstung;
b) mit Hülfe von Frost;
c) mit Hülfe von Brennmaterial.

Die Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser [1]) mit Hülfe von Salzgärten (marais salans) geschieht in Europa in den am Atlantischen Ocean gelegenen Ländern (Frankreich, Spanien, Portugal) nur bis zum 48° nördl. Breite. Ferner am Mittelmeer, adriatischem und tyrrhenischem Meere in Frankreich, auf Sicilien, bei Triest und Venedig, bei Capodistria und Pirano in Illyrien, auf der Insel Pago, bei Ragusa in Dalmatien etc. In Frankreich bestehen die Seesalinen sowol am Ocean und am Canale, als auch am Mittelmeere. Gegenwärtig sind 82 Salinen im Betriebe, die sich in folgender Weise vertheilen:

1 Saline am Canal (Ille-et-Vilaine),	Fläche =	1 Hektare
36 „ „ Ocean (Charente-Inférieure, Loire-Inférieure, Morbihan, Vendée).	Fläche =	15,320 „
45 „ „ Mittelmeere (Aude, Bouches-du-Rhône, Gard, Hérault, Ostpyrenäen und Var),	Fläche =	8,918 „
82 Seesalinen.	Gesammtfläche	24,239 Hektaren.

Die grössten Salinen sind zu Maremmes (Charente-Inférieure) und zu Croisic (Loire-Inférieure), die für die Kalisalzgewinnung wichtigsten Salinen aber finden sich (wie bereits Seite 22 angegeben) auf der Insel Camargue (Bouches-du-Rhône), deren Produkte von der Compagnie Merle in Alais (Gard) im grossen Maassstabe ausgebeutet werden.

Die Gewinnung des Seesalzes in den Seesalinen geschieht am Ocean und am Mittelmeer nicht ganz auf gleiche Weise.

Bezüglich des Verfahrens am Ocean mag nachfolgende Skizze (Fig. 38) eine Vorstellung geben. Dieselbe bezieht sich auf die

1) Vergl. J. Girardin, Leçons de chimie élémentaire, Paris 1860 Tome I p. 544; Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1864 Tome III p. 361.

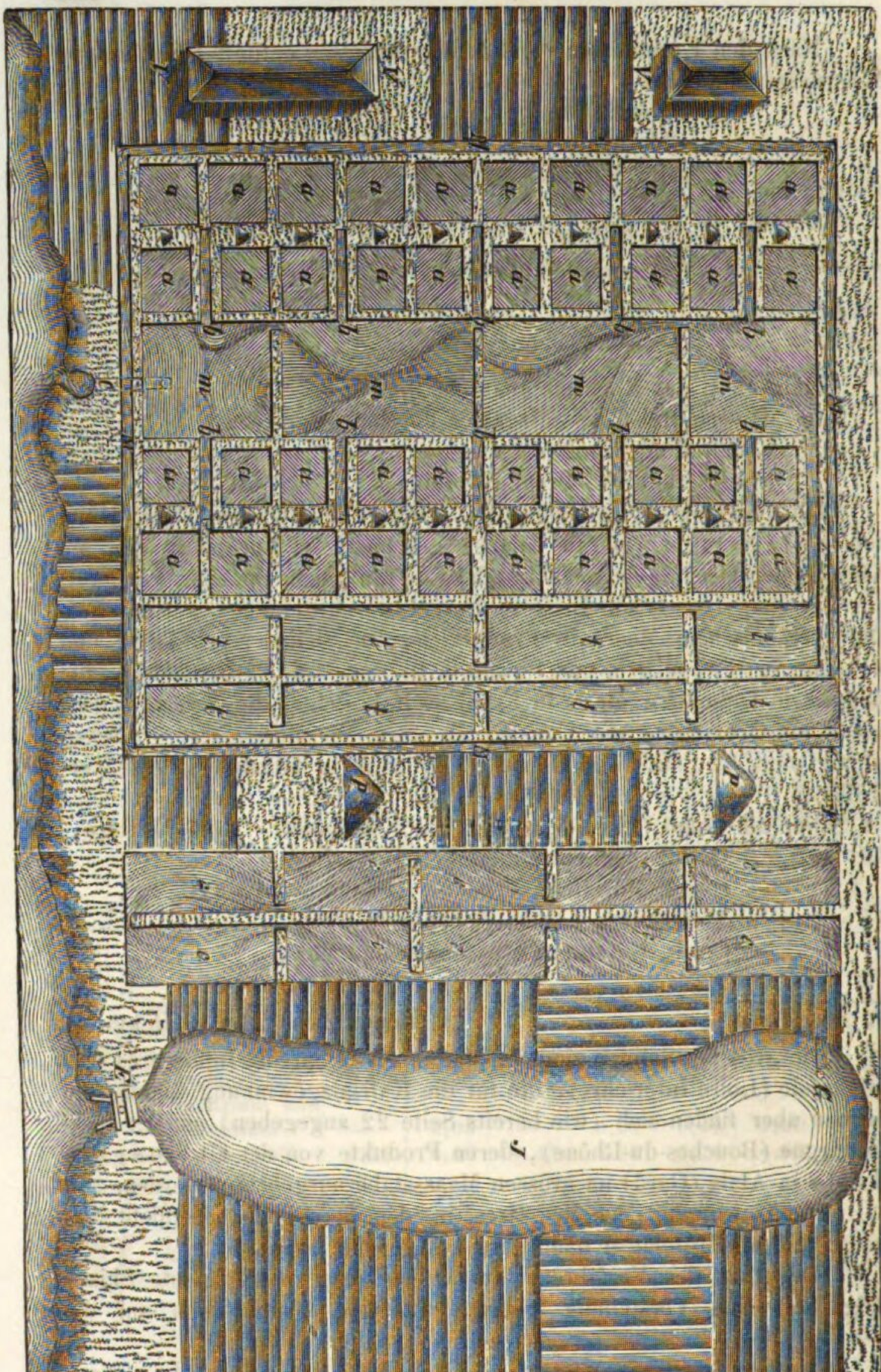


Fig. 38.

Marais salants des Marktfleckens Batz in der Bretagne (an der Mündung der Loire und nicht weit von Saint-Nazaire und Croisic). Man legt die Salzgärten in einer flachen Gegend am Meeresufer an und zwar so, dass sie gegen die Fluth geschützt sind; das Meerwasser geht zuerst in ein grosses Reservoir *J* (jas), in welchem es höchstens 2 Meter und mindestens 0,33 Meter hoch steht. In diesem Behälter setzen sich alle Substanzen ab, welche suspendirt in dem Meerwasser sich befanden. Durch den hölzernen Canal *G* (gourmas) läuft das Wasser in die kleineren Behälter *c*, *c*, *c* (couches), aus welchen es durch unterirdische Röhren *F* (faux gourmas) in die Gräben *M*, *M* (mort) fliesst, welche den Salzgarten allenthalben umgeben. Aus diesen Gräben gelangt das Wasser in die Behälter *t*, *t* (tables) und von da in die Reservoirs *m*, *m* (muant). Zuletzt läuft es durch die Canäle *b*, *b*, *b* (brassours) in die kleinen Behälter *a*, *a*, *a* (aires), in welchen sich das Seesalz zum grossen Theil auf der Oberfläche des Wassers abscheidet. Das Salz wird gesammelt und auf den Gängen, welche die kleinen Behälter *a*, *a*, *a* von einander trennen, angehäuft. Man beginnt die Arbeit im März und beschliesst sie im September. Zuerst reinigt man die Behälter von abgesetztem Schlamm, indem man die Verbindung der Behälter *m* und *t* unterbricht und den unterirdischen Canal *C* (coy) öffnet. Das Wasser fliesst aus den Behältern ab und nimmt alle Unreinigkeit mit sich fort. Hierauf lässt man alles Wasser aus *a*, *a* nach *m* laufen, zuletzt aus *t*, *t* nach *a*, *a*. Nachdem die Salzgärten gereinigt sind, lässt man das Meerwasser aus *J* nach *c* fliessen u. s. f. Um das Wasser von *b* nach *a* zu leiten, stellt man durch ein Loch mit Hülfe eines Pfahles die Communication her. Steht das Wasser ungefähr einen Zoll hoch in den kleinen Abtheilungen *a*, so wird das Loch wieder verstopft. Bei günstigen Witterungsverhältnissen (Sonne und Wind) geht die Verdunstung so rasch vor sich, dass wöchentlich zwei bis drei mal, ja selbst zuweilen täglich das Salz aus *a*, *a* herausgekrückt werden kann. Man bildet aus dem herausgenommenen Salze entweder Kegel *P* (pilots) oder Pyramiden *v* (vaches), welche man durch Bedecken mit Seegras oder Stroh gegen den Regen schützt. Indem diese Haufen sich längere Zeit überlassen bleiben, ziehen die zerfliesslichen Salze — das Chlormagnesium und das Chlorcalcium — sich in den Boden und hinterlassen das Seesalz ziemlich rein.

100 Theile Seesalz enthalten:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
Chlornatrium	95,91	96,35	95,19	89,19	80,09	93,5	95,11	87,97
Chlormagnesium	0,42	0,50	—	—	—	3,85	0,23	1,58
Schwefels. Natron	0,40	0,51	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	0,49	0,45	0,56	0,81	3,57	1,50	0,91	1,65
Unlösl. Rückstand	0,16	0,07	—	0,2	0,2	0,4	0,10	0,80
Wasser	2,58	2,12	2,45	3,60	8,36	—	2,35	7,50
Schwefels. Magnesia	—	—	1,69	6,20	7,27	1,75	1,30	0,50

a Seesalz von St. Felice bei Venedig, b von Trapani in Sicilien (a und b analysirt von Schrötter und Pohl), c von St. Ubes in Portugal 1. Qualität, d 2. Qualität, e 3. Qualität, f schottisches Seesalz (c, d, e analysirt von Berthier, f von Henry), g Seesalz aus Languedoc und der Provence; h graues Salz von den Küsten der Bretagne (g und h analysirt von Girardin).

Wie aus vorstehenden Analysen hervorgeht, enthält das Seesalz der Salzgärten kein Kali oder nur Spuren davon. Es war daher ein grosser Fortschritt in der Verarbeitung des Meerwassers, auch auf die Mutterlaugen Rücksicht zu nehmen und aus diesen namentlich die Kalisalze abzuscheiden. Mit Bezugnahme auf die Beschreibung der Darstellung des Chlorkaliums und der Potasche aus dem Meerwasser (vrgl. Seite 22) theilen wir im Folgenden die Resultate einer ausführlichen Untersuchung von J. Usiglio[1]) über die Bestandtheile und die Verarbeitung der Mutterlaugen mit.

1 Liter Mutterlauge enthielt folgende Bestandtheile (in Grammen ausgedrückt):

	25° B. = 1,210 specifisches Gewicht.	30° B. = 1,264 specifisches Gewicht.	35° B. = 1,320 specifisches Gewicht.
Schwefelsauren Kalk	2,07	—	—
Schwefelsaure Magnesia	22,64	78,76	114,48
Chlormagnesium	29,55	101,60	195,31
Chlorkalium	4,90	18,32	32,96
Bromnatrium	5,23	14,72	20,39
Chlornatrium	268,90	212,80	159,79
Summa der Bestandtheile	333,29	426,20	522,93

Die erste Mutterlauge giebt, nach weiterer Verdunstung, ein Gemenge von Kochsalz, schwefelsaurer Magnesia und zuweilen Chlorkalium; die davon getrennte zweite Mutterlauge setzt durch Abkühlung aufs Neue ziemlich reine schwefelsaure Magnesia ab; die dritte Mutterlauge (von 33—34° B. und 1,308 bis 1,320 spec. Gewicht) giebt nach weiterer Verdunstung eine sehr gemischte Krystallisation aus Kochsalz, schwefelsaurer Magnesia, Chlor- und Brommagnesium und schwefelsaurem Magnesia-Kali (künstlichem Schönit oder Pikromerit; $MgO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$). Die davon getrennte vierte Mutterlauge liefert künstlichen Carnallit ($KCl, 2 MgCl + 12 HO$), aus welchem genau so, wie es Seite 8 und 17 beschrieben, Chlorkalium und Potasche dargestellt werden. Die letzte Mutterlauge enthält wesentlich

1) Annal. de chimie et de physique (3) XXVII p. 172.

Chlormagnesium, welches im Herbst bei + 5 bis 6° reichlich auskrystallisirt. Im Uebrigen sei, was die neueren Methoden der Verarbeitung der Mutterlaugen von der Bereitung des Seesalzes betrifft, auf die Seite 22 und 23 geschilderte Kalisalzgewinnung von der Compagnie Merle in Alais (Gard) verwiesen.

Von grosser Wichtigkeit sind die Meersalinen (marinhas) Portugals, in welchen im Durchschnitt jährlich 5 Millionen Centner Kochsalz bereitet werden. Das portugiesische Seesalz steht in dem Rufe von grosser Güte, aber besonders sind es die Meersalinen von St. Ubes und Alcacer do Sal, deren Produkte fast von allen cultivirten Ländern zu besonderen Zwecken gesucht werden. Man ist nämlich der Ansicht, dass das Seesalz von St. Ubes (setubaler Salz) zum Einpökeln des Fleisches und der Fische durch kein anderes in der Wirksamkeit übertroffen wird, so dass auch England einen grossen Theil seines Bedarfes jährlich von St. Ubes für seine Marine bezieht. Unter den Meersalinen auf der Insel Sicilien sind wegen ihrer grossen Salzproduktion ausgezeichnet: Trapani, wo jährlich 1,332,000 Centner Seesalz bereitet werden, und Agosta mit einer Produktion von 118,000 Centnern.

Auch durch Frost lässt sich aus dem Meerwasser das Kochsalz gewinnen. Die dabei angewendete Methode gründet sich darauf, dass eine Lösung von Kochsalz bei einer Temperatur von einigen Graden unter dem Gefrierpunkte des Wassers sich spaltet in fast reines gefrierendes Wasser und in eine flüssigbleibende reichhaltigere Soole. Entfernt man das Eis und setzt man die Flüssigkeit von Neuem der Kälte aus, so lässt sich wieder ein Theil ihres Wassers als Eis entfernen und man erhält endlich eine Salzsoole, aus welcher sich durch schwaches Eindampfen schon Kochsalz ausscheidet. Um ein reineres Produkt zu erhalten, reinigt man die Soole vor dem Eindampfen durch Kalk, wodurch die Magnesia- und Thonerdesalze zersetzt werden. Hess[1]) erhielt bei der Untersuchung von Kochsalz aus den Salinen von Irkutsk (Ostsibirien) und von Salz aus dem Ochotskischen Meere in der Nähe von Ischiginsk, welche Salze man sämmtlich durch Gefrieren der Soole und des Meerwassers gewinnt, folgende Resultate:

1) Beiläufig sei angeführt, dass Hess bei der Analyse des Flusses Sagis in der Kirgisensteppe in 1000 Theilen Wasser fand:

Chlornatrium	70,598,	Chlorcalcium	4,511,
Chlormagnesium	3,941.	Schwefelsaures Natron	6,835.

	Salz aus dem Ochotskischen Meere.	Salz der Salinen von Ustkutzk.	Desgleichen von Irkutsk.	Desgleichen von Selengisk.
Chlornatrium	77,60	74,84	91,49	74,71
Schwefelsaures Natron .	13,60	15,20	2,76	13,80
Chloraluminium . . .	6,20[1])	1,17	2,60	6,50
Chlorcalcium	0,94	5,21	1,10	1,44
Chlormagnesium . . .	1,66	3,57	2,05	3,55
	100,00	100,00	100,00	100,00

Wird die Lauge vorher mit Kalk behandelt, so erhält man ein reineres Salz und umgeht den Verlust, welchen man sonst beim Aufbewahren durch das Zerfliessen des Chloraluminiums und Chlormagnesiums erfährt. Ausserdem wird auch das Salz durch das Behandeln mit Kalk gesünder und soll nicht, wie das nicht gereinigte Salz, scorbutische Krankheiten, welche im östlichen Sibirien zu den verbreitetsten Krankheiten gehören und dem Genusse des Seesalzes zugeschrieben werden, erzeugen.

Das mit Hülfe von Brennmaterial aus dem Meerwasser dargestellte Kochsalz (sel ignifère) wird in der Normandie, besonders zu Avranchin in den Laverien, auf folgende Weise gewonnen. Man benützt dort den salzhaltigen Sand an der Meeresküste, um das Seewasser mit dem darin enthaltenen Salze zu sättigen. Das so erhaltene salzreichere Seewasser wird darauf abgedampft. Häufig wird am Ufer ein Damm oder Wall von Meeressand aufgeworfen, welcher zur Zeit der höchsten Fluth vom Meere überfluthet wird. In der Zwischenzeit von einer Fluth zur anderen wird der Sand theilweise trocken und bedeckt sich an der Oberfläche mit einer Efflorescenz von Seesalz. Nur der vollkommen trockene Sand wird gesammelt und zwar täglich zwei bis drei mal an der nämlichen Stelle. Die heissen Sommertage sind für das Sammeln des Sandes am günstigsten. Um den Sand auszulaugen, werden hölzerne Kästen angewendet, deren Böden aus schwachen Brettern bestehen, die man mit Strohschichten bedeckt. Die Kästen werden mit dem salzhaltigen Sand gefüllt und über denselben in jeden Kasten 700 bis 800 Liter Seewasser gegossen. Indem dasselbe durch den Sand sickert, erhält es ein specifisches Gewicht von 1,14 bis 1,17. Die Dichte dieser Soole wird mit Hülfe dreier Wachskugeln bestimmt, die mit Blei belastet sind. Die Salzsieder zu Avranchin halten Soole

1) Enthielte das Meerwasser von Ochotsk so viel Chloraluminium, dass das daraus dargestellte Salz noch 6 Proc. davon zurückhalten könnte, so würde das Meerwasser als die reichste Quelle zur Bereitung von Thonerde angesehen werden können.

von 1,16 specifischem Gewicht für die zum Abdampfen am meisten sich eignende. Das Wasser wird in flachen viereckigen Bleipfannen eingesotten. Während des Siedens wird fleissig abgeschäumt und von Zeit zu Zeit neues Salzwasser nachgefüllt, bis das Salz sich krystallisch auszuscheiden beginnt. Ist dieser Zeitpunkt gekommen, so setzt man noch eine kleine Menge Salzwasser hinzu, um die Bildung von neuem Schaum zu bewirken, welchen man wieder entfernt. Hierauf wird unter fortwährendem Umrühren die Masse zur Trockne gebracht. Die so erhaltene fein zertheilte, aber höchst unreine Masse wird in einem Korb über der Siedepfanne aufgehängt. Durch die Einwirkung der Wasserdämpfe werden die zerfliesslichen Salze — Chlormagnesium und Chlorcalcium — zum grössten Theile entfernt. Darauf bringt man das Salz in ein Magazin, dessen Boden aus durch Auslaugen gereinigtem, trocknem und festgestampftem Sand besteht. Hier vollendet sich die Reinigung des Salzes von den zerfliesslichen Salzen, wodurch es noch gegen 20 bis 28 Procent an Gewicht verliert. Das so erhaltene Salz ist weiss und sehr rein. 700 bis 800 Liter Salzwasser liefern, je nach dem Salzgehalt des angewendeten Sandes, 150 bis 225 Kilogramm Salz. Henry fand in dem Seesalz von St. Martin (am Canal La Manche) in den Laverien dargestellt:

Chlornatrium	95,95
Chlormagnesium	0,35
Gyps	1,95
Schwefelsaure Magnesia	0,425
Unlösliches	1,00

Gegenwärtig gewinnt man nur noch wenig Salz nach der vorstehend beschriebenen Methode.

Zu Ulverstone in Lancashire wendet man jetzt noch ein Verfahren zur Gewinnung des Seesalzes aus dem Meerwasser an, welches dem französischen sehr ähnlich ist. Eine andere Methode ist zu Lymington an der Küste von Hampshire, so wie auf der Insel Wight gebräuchlich; sie besteht darin, das Seewasser durch natürliche Verdampfung etwa bis zu $^1/_6$ des ursprünglichen Volumens zu concentriren und die erhaltene Soole in gewöhnlicher Art in Pfannen zu verdampfen. Das Concentriren geschieht in den sogenannten Sonnenwerken oder Auswerken, welche mit den gewöhnlichen Salzgärten übereinstimmen und sich von diesen nur dadurch unterscheiden, dass das concentrirte Meerwasser nicht bis zur Ausscheidung des Salzes in den Bassins stehen bleibt. In und bei Liverpool gewinnt man den Salzgehalt des Meerwassers auf die Weise, dass man sich desselben zum Auflösen des zu raffinirenden Steinsalzes bedient. Das Vortheilhafte dieses Verfahrens ist einleuchtend, wenn man erwägt, dass dabei mindestens noch 2,3 Procent Kochsalz aus dem Meerwasser gewonnen werden können. An der Ostküste Englands gestattet es der niedrige Preis der Steinkohlen,

das Meerwasser durch unmittelbares Versieden auf Kochsalz zu benützen, ohne es vorher durch Verdunstung zu concentriren.

Aus den Salzseen (vergl. Seite 187) sondert sich während der heissen Jahreszeit Salz mitunter in so grosser Menge ab, dass es einer Kruste gleich den Boden bedeckt. Der Eltonsee allein liefert auf diese Weise jährlich 20 Millionen Kilogramm Salz. Enorme Salzmengen werden ferner aus dem Salt-Lake in dem von den Mormonen bewohnten Territorium Utah in Nordamerika gewonnen.

§. 66.

Gewinnung des Steinsalzes.

Das Steinsalz ist sehr häufig von Gyps und Anhydrit begleitet. In diesen Gesteinen kommt es nicht selten eingesprengt oder auch in grösseren Nestern vor. Zuweilen durchsetzt es dieselben gangförmig. Auch da, wo das Steinsalz grössere Lager oder Stöcke bildet, kommt fast stets Anhydrit und Gyps in der Nähe vor. Ausserdem wird das Steinsalz öfters von Thon und Mergel begleitet. Nicht selten findet sich das Steinsalz mit Thon und Mergel gemengt (Salzthon, Haselgebirge); oder es werden die Salzmassen durch Mergellager eingeschlossen und von anderen Gebirgsarten getrennt. Im Steinsalze selbst und in dem darüber befindlichen Abraumsalze finden sich hier und da Mineralien (Kalisalze, Magnesiaverbindungen, Borate etc.) abgesondert, die wie Seite 3 und 4 bereits ausführlich erörtert worden ist, für die chemische Industrie von enormer Bedeutung geworden sind.

Es möge an dieser Stelle genügen, die Namen und die Zusammensetzung der in Stassfurt, Kalucz in Galizien im Steinsalz sich findenden Mineralien (vergl. Seite 5) anzuführen. (Siehe folgende Seite.)

Die Zusammensetzung des Steinsalzes zeigt sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Chlornatrium	100,00	99,85	99,92	99,43	98,14	99,63	99,85	94,55	95,27
Chlorkalium	—	—	—	—	Spur	0,09	—	0,45	0,32
Chlorcalcium	—	Spur	—	0,25	—	0,28	0,05	5,00	4,21
Chlormagnesium	Spur	0,15	0,07	0,12	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	—	—	—	0,20	1,86	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,80

I. Weisses Steinsalz von Wieliczka, II. weisses und III. gelbes faseriges Steinsalz von Berchtesgaden, IV. von Hall in Tyrol, V. Knistersalz von Hallstadt in Oesterreich und VI. Steinsalz von Schwäbischhall,

	Chemische Formel.	Aequivalent.	In 100 Gewichtstheilen sind enthalten:	Spec. Gewicht d. Verbindung.	100 Gewichtstheile Wasser lösen bei $18^3/_4$° C.	Synonyma und Bemerkungen.
Anhydrit .	CaO, SO_3	68	100 schwefels. Kalk	2,968	0,20	Karstenit.
Boracit .	$(6\ MgO,$ $8\ BO_3) +$ $MgCl$	120 280 47,5 447,5	26,82 Magnesia. 62,57 Borsäure. 10,61 Chlormagnesium.	2,91	fast unlöslich.	Stassfurtit.
Carnallit	$KCl,$ $2\ MgCl$ $12\ HO$	74,5 95 108 277,5	26,76 Chlorkalium. 34,50 Chlormagnesium. 38,74 Wasser.	1,618	64,5	Enthält Brom.
Eisenglimmer .	Fe_2O_3	78	100 Eisenoxyd.	3,35	unlöslich.	Eisenglanz. Eisenrahm.
Kieserit .	MgO,SO_3 HO[1]	60 9 69	87,10 schwefelsaure Magnesia. 12,90 Wasser.	2,517	40,9	Martinsit?
Polyhalit	$2\ CaO,SO_3$ MgO,SO_3 KO,SO_3 $2\ HO$	136 60 87 18 301	45,18 schwefels. Kalk. 19,93 ,, Magnesia. 28,90 ,, Kali. 5,99 Wasser.	2,720	zersetzt sich bei der Auflösung.	
Steinsalz .	$NaCl$	58,5	100 Chlornatrium.	2,200	36,2	
Sylvin .	KCl	74,5	100 Chlorkalium.	2,025	34,5	Schätzellit. Hövelit. Leopoldit
Tachhydrit	$CaCl$ $2\ MgCl$ $12\ HO$	55,5 95 108 258,5	21,50 Chlorcalcium. 36,98 Chlormagnesium. 41,52 Wasser.	1,671	160,3	
Kainit .	KO,SO_3 MgO,SO_3 $MgCl$ $6\ HO$	87 60 47,5 54 248,5	36,34 schwefelsaures Kali. 25,24 schwefelsaure Magnesia. 18,95 Chlormagnesium. 19,47 Wasser.			Enthält Brom.
Schönit oder Pikromerit	KO,SO_3 MgO,SO_3 $6\ HO$	87 60 54 201	43,18 schwefels. Kali 29,85 ,, Magnesia. 26,97 Wasser.			

1) Der sehr verschiedene Wassergehalt, der bei den Analysen des Kieserits gefunden wurde, machen es nach Rammelsberg nicht unwahrscheinlich, dass dieses Mineral ursprünglich wasserfrei ist.

VII. Steinsalz von Berchtesgaden, VIII. von Stassfurt, IX. von Erfurt [1]). Alle waren bei 100° getrocknet;

nach H. v. Fehling [2]):

	I.	II.	III.
Chlornatrium	99,97	98,36	98,81
Schwefelsaures Natron	—	0,03	—
Schwefelsaurer Kalk	0,02	0,55	0,11
Chlorcalcium	—	—	0,02
Kohlensaurer Kalk	—	0,52	0,16
Kohlensaure Magnesia	—	0,13	0,15
Thon und Eisenoxyd	0,01	0,53	0,81
	100,00	100,12	100,06

Das untersuchte Steinsalz war von Wilhelmsglück bei Schwäbisch-hall. Nach den Untersuchungen von O. Henry [3]) soll fast alles Steinsalz Jod enthalten. Das sogenannte Knistersalz, welches zu Wieliczka in krystallinisch-körnigen Massen vorkommt, hat die Eigenthümlichkeit, bei der Auflösung in Wasser unter kleinen Detonationen Gas zu entwickeln. Die mikroskopischen Höhlen, in denen sich das Gas eingeschlossen befindet, erleiden allmälig in dem Maasse, als das Salz sich löst, eine Verdünnung ihrer Wände, die das Gas sehr bald befähigt, die Wände unter Explosion zu durchbrechen und zu entweichen. Das entweichende Gas ist entzündlich. Nach Bunsen [4]) besteht das Gas entweder aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und ölbildendem Gase oder aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sumpfgas in folgenden Verhältnissen:

I.		II.	
Wasserstoffgas	2,92	Wasserstoffgas	1,17
Kohlenoxydgas	0,25	Kohlenoxydgas	0,84
Oelbildendes Gas	1,75	Sumpfgas	2,91
	4,92		4,92

Das aus einigen Stassfurter Salzmineralien, namentlich dem Carnallit und Sylvin beim Auflösen in Wasser unter Knistern sich entwickelnde Gas besteht nach E. Reichardt aus Sumpfgas, Wasserstoff und atmosphärischer Luft.

Höchst wahrscheinlich steht die Petroleumbildung mit diesen Kohlenwasserstoffen im Zusammenhange. Beachtenswerth ist, wie schon oben erwähnt, das gleichzeitige Vorkommen von Steinsalz und Petroleum an vielen Orten.

§. 67.

Das Verfahren zur Gewinnung des Steinsalzes ist ein sehr verschiedenes, je nachdem das Steinsalz zu Tage tritt oder durch Schächte,

1) Die neueren Steinsalzanalysen sind zusammengestellt in H. Bischof, Lehrbuch der chem. u. phys. Geologie, 1864 II p. 19, 20, 21.

2) Chem. Untersuchungen der k. württemberg. Salinen 1847.

3) Journal für prakt. Chemie XLVII p. 231.

4) Poggendorff's Annal. XLVIII p. 553.

Stollen, Schürfe oder Bohrlöcher entweder unter der Erdoberfläche oder unter einer Gebirgsdecke vorkommt. Tritt das Steinsalz zu Tage, so wird es steinbruchähnlich gewonnen und diese Methode der Gewinnung ist natürlich die einfachste und billigste. Ist aber die unterirdische bergmännische Gewinnung erforderlich, so ist dieselbe um so kostspieliger, in je grösserer Tiefe das Steinsalz lagert[1]). Häufig ist aber nicht nur die Tiefe der Steinsalzlager unter der Oberfläche der Erde, sondern auch die Beschaffenheit der Ablagerung selbst, auch wol die einmal eingeführte Art der Benutzung des Steinsalzes auf die Wahl der Gewinnungsart von Einfluss. Oefters ist das Steinsalz aus Gemengen von Steinsalz, Salzthon, Gyps, Dolomit u. s. w. zusammengesetzt; das so verunreinigte Steinsalz würde als Kochsalz nicht angewendet werden können, sondern erst durch Auflösen und Versieden in Siedesalz umgewandelt werden müssen. Im letztern Falle sucht man die Förderungs- und Auflösungskosten dadurch zu ersparen, dass man der Natur das Geschäft des Auflösens auf der Lagerstätte selbst überträgt und die gesättigte Salzlösung zu Tage fördert.

Ob man durch Schächte (senkrechte Gruben) oder durch Stollen (horizontale Gänge, welche von aussen bis zu dem Salzlager geführt werden) am zweckmässigsten den Salzberg erreicht, darüber entscheidet nicht nur die Tiefe desselben, sondern auch die Art des zu durchbrechenden Gesteines und die Möglichkeit, zudringende Wässer abzuleiten. Für den Bau auf Steinsalz ist es ein höchst günstiger Umstand, dass in das Steinsalzgebirge so leicht kein Wasser eindringt, indem der das Steinsalz umgebende Salzthon das Wasser zurückhält und das massive Steinsalz sich durch die entstehende gesättigte Soole einen natürlichen Schutzdamm gegen das eindringende Wasser bildet. Nicht allein nur die unbedeutende Menge des Wasserzuflusses, sondern auch das massenhafte Vorkommen des Steinsalzes, dessen Cohäsionsverhältnisse es gestatten, dass hangende Steinsalz- und Salzthonmassen keine Unterstützung brauchen, durch deren Beschaffung die Gewinnungsarbeiten, z. B. bei den Steinkohlen, so bedeutend erschwert und vertheuert werden, tragen zur Erleichterung des Bergbaues auf Steinsalz wesentlich bei. Ist das Gebirge, welches das Steinsalz bedeckt, frei von Spalten, durch welche Wasser eintreten kann, so lassen sich Steinsalz-

1) Die im norddeutschen Bunde gelegenen Steinsalzlager wurden in nachstehenden Teufen erbohrt:

Heinrichshall bei Gera	91	Meter
Stotternheim (S. Weimar)	334	,,
Erfurt	345	,,
Artern	286	,,
Stassfurt	259	,,
Schöningen (Braunschweig)	519	,,
Schönebeck	555	,,

massen auf weite Strecken ausbrechen, ohne den darüberlagernden Schichten eine Stütze zu geben. Diese Abbaumethode führt den Namen Glockenbau; sie ist in den südöstlichen Karpathenländern gebräuchlich. Eine andere Abbaumethode ist der Kammerbau, bei welchem das Steinsalz in durch mächtige Pfeiler von einander getrennten Räumen (Kammern) weggenommen wird. Dieser Kammer- oder Pfeilerbau ist in Wieliczka und Bochnia üblich.

§. 68.

Gewinnung der Salzsoolen.

Die Salzsoolen finden sich in der Natur in den Salzquellen. In den letzten Jahrzehnden hat man die Natur dadurch unterstützt, dass man sich den Salzlagern, welche die süssen Quellen in Salzquellen überführten, durch Bohrlöcher zu nähern oder dieselben zu erreichen suchte. Die Bohrlöcher sind mithin künstlich dargestellte Soolquellen von solcher Reichhaltigkeit, dass nach und nach die Benutzung der schwachen natürlichen Salzquellen überflüssig wird. Der Salzgehalt eines Bohrloches ist begreiflicherweise am grössten, wenn das Steinsalzlager selbst erreicht worden ist; in einzelnen Fällen wird durch ein Bohrloch eine Anreicherung einer salzarmen Soole herbeigeführt.

Um die natürlichen Soolquellen zu gewinnen, werden dieselben gefasst, d. h. sie werden in einen Schacht oder Brunnen (Soolbrunnen), welcher zugleich als Reservoir für grössere Mengen von Soole dienen kann, vereinigt. Zum Heben der Soole aus den mit Zimmerung versehenen Schächten wendet man Wind-, Wasser- und Dampfkraft an. Da die meisten natürlichen Soolen zu salzarm sind, um sofort versotten werden zu können, sondern erst durch den Gradirprozess (siehe unten) einen Theil ihres Wassergehaltes verlieren müssen, so ist es beim Heben der Soole aus dem Brunnen am vortheilhaftesten, dieselbe sogleich auf die Gradirhäuser zu heben.

Aelter als die Gewinnung der gesättigten Salzsoole mit Hülfe von tiefen Bohrlöchern ist die Darstellung der gesättigten Soolen auf der Salzlagerstätte in den sogenannten Sinkwerken, Wöhren oder Sulzenstücken. Das älteste Verfahren zum Auslaugen des steinsalzhaltenden Salzthones bestand darin, in den Salzthon eine Grube oder eine Cysterne auszugraben und diese mit Wasser anzufüllen. Nachdem das Wasser alles Salz aufgelöst hatte, wurde es ausgeschöpft und in Kesseln eingekocht. Das ausgelaugte Gebirge heisst Heidengebirge. Bei der Bildung zweckmässiger Sinkwerke kommt es darauf an, sich von allen Seiten eingeschlossene Räume zu verschaffen, denen der Bedarf an Speisungswasser zugeführt und aus denen die gesättigte Soole wieder abgelassen werden kann. Für den Betrieb der Sinkwerke ist es wichtig zu wissen, dass das in den geschlossenen Räumen des

Steinsalzgebirges stehende Wasser vorzugsweise die Firste (den Himmel), weniger die Seitenwände (die Ulmen) und gar nicht die Soole angreift. Letztere wird nämlich theils durch die schwere gesättigte Salzsoole, theils auch durch den ausgelaugten und von der Firste herabgefallenen Thon gegen die Einwirkung des Wassers geschützt. Sobald das Salz an der Firste mit Wasser gesättigt ist, ist der Auflösungsprocess beendigt. Das mit gesättigter Soole angefüllte Sinkwerk kann ganz oder nur zum Theil gefüllt zur Reserve stehen bleiben, indem die Soole nicht mehr auf das Gebirge einzuwirken vermag. Kleinere Sinkwerke können mehrere mal im Jahre angefüllt und abgelassen werden, während bei grösseren oft ein volles Jahr und darüber zur Bereitung gesättigter Soole nothwendig ist. Die aus den Sinkwerken abgelassene Soole bleibt in Reservoiren zum Abklären einige Tage ruhig stehen, ehe sie versotten wird.

Von der Bereitung gesättigter Soolen in den Sinkwerken unterscheidet sich die Gewinnung salzreicher oder gesättigter Soolen mit Hülfe von Bohrlöchern. Diese Soole stammt entweder von einer fliessenden Salzquelle oder einem Soolereservoir im Steinsalzgebirge oder endlich davon her, dass Grubenwasser oder absichtlich eingeleitetes Tagewasser Steinsalz im Gebirge auflöste. Es ist einleuchtend, dass ein jedes Bohrloch als der senkrechte Schenkel einer communicirenden Röhre, deren anderer Schenkel durch gegen den Horizont geneigte Quellen gebildet wird, in der That ein artesischer Brunnen ist; diese Quellen werden durch das Bohrloch früher mit der Erdoberfläche in Verbindung gesetzt, als es bei dem natürlich fortgesetzten Laufe der Quellen geschehen sein würde. Die zur Hebung der Soole erforderliche Kraft ist von der Höhe abhängig, bis zu welcher die Quelle im Bohrloche aufsteigt. Ist die Steigkraft so gross, dass sich das Wasser nicht nur bis zur Mündung des Bohrloches, sondern durch aufgesetzte Röhren noch über die Erdoberfläche erheben würde, so wird die hebende Kraft in der Pumpe (das Einsetzen und Bewegen eines Kolbens) überflüssig. Die aus den Bohrlöchern gehobene Soole ist meist durch Schlammtheilchen von Salzthon oder von Gyps getrübt. Die Soole muss deshalb in den Reservoirs einige Zeit zum Abklären stehen bleiben, ehe sie zum Sieden verwendet wird.

Zum Fortleiten der Soole wendet man hölzerne und gusseiserne Röhren, früher auch Bleiröhren an. In Berchtesgaden wird die überschüssige Sinkwerkssoole nach Reichenhall geleitet, mit der dortigen Quellsoole gattirt und auf den drei Salinen Reichenhall, Traunstein und Rosenheim auf Salz verarbeitet. Die Länge der Soolenleitung von Berchtesgaden über Reichenhall nach Rosenheim beträgt 12,5 deutsche Meilen, wozu noch eine fast 1,5 Meilen lange Röhrenleitung vom Theilungspunkte bei Hammer bis nach Traunstein kommt, so dass eine fast 14 Meilen lange Röhrenfahrt erforderlich gewesen, um die Verbin-

dung zwischen sämmtlichen südbayerischen Salinen zu Stande zu bringen [1]).

§. 69.

Da die Salzquellen als das Produkt der Einwirkung von Süsswasserquellen auf Steinsalz zu betrachten sind, so sollte man annehmen, dass das Kochsalz in den Soolen mit denjenigen Salzen verunreinigt sei, welche das Quellwasser in dem Steinsalz antrifft. Diese Annahme würde aber nur dann richtig sein, wenn die Quelle, sobald sie das Steinsalz verlassen, sofort zur Erdoberfläche gelangen könnte. Da dies nur sehr selten der Fall ist, so werden die Bestandtheile der Gebirgsarten und Erdschichten, durch welche die Salzquelle fliesst, eine Veränderung in der Zusammensetzung der Salzbestandtheile herbeiführen müssen. Trifft z. B. eine Soole in Zersetzung begriffenen Schwefelkies, so nimmt sie daraus schwefelsaures Eisenoxyd auf, welches sich mit einem Theil des Kochsalzes in der Weise umsetzt, dass schwefelsaures Natron und Eisenchlorid entstehen. Kommt nun eine derartig veränderte Soole, und dies ist jederzeit der Fall, mit Kalkstein oder Dolomit in Berührung, so entstehen unter Kohlensäureentwickelung Chlormagnesium und Chlorcalcium, so wie Eisenoxyd, welches letztere von der Soole als Schlamm fortgeführt wird und sich zum grössten Theile schon in dem Bette des unterirdischen Baches absetzt:

	Die Salzquelle enthielt	
vor	der Berührung mit Dolomit	nach
$NaCl$	MgO, CO_2	$NaCl$
Fe_2Cl_3	$2\,CaO, CO_2$	$MgCl$
$2\,NaO, SO_3$		$2\,CaCl$
		$2\,NaO, SO_3$
		Fe_2O_3.
	und Kohlensäure	$3\,CO_2$.

Die jetzt in der Soole vorhandenen Chlorüre des Magnesiums und Calciums setzen sich mit dem früher entstandenen schwefelsauren Natron zu Gyps und Kochsalz um und die Soole wird ausser Kochsalz und so viel Gyps, als sie aufzulösen vermag, nur noch schwefelsaure Magnesia und Chlormagnesium enthalten können, denn

1) Die südbayerische Soolenleitung ist ausführlich geschildert in Karsten, Lehrbuch der Salinenkunde, 1846 I p. 374; C. W. Gümbel, Geognostische Beschreibung des bayerischen Alpengebirges, 1861 p. 168; M. Rühlmann, Allgemeine Maschinenlehre, 1862 I p. 349 (an letzterem Orte mit trefflich ausgeführter Karte).

$$\left.\begin{array}{l} NaCl \\ MgCl \\ CaCl \\ NaO, SO_2 \end{array}\right\} \text{setzen sich um zu} \left\{\begin{array}{l} 2\,NaCl \\ MgCl \\ CaO, SO_3 \end{array}\right.$$

Von der Quantität des so entstandenen schwefelsauren Natrons oder der Menge des ursprünglich aufgenommenen schwefelsauren Eisenoxydes ist die Grösse der Verunreinigung des Kochsalzes in der Soole abhängig. Die Beschaffenheit der die Soole verunreinigenden Salze hängt davon ab, ob die Soole mit Kalkstein oder mit Dolomit oder mit beiden in Berührung kam. Findet sich neben dem Chlormagnesium auch Chlorcalcium, so trat die Soole neben dem Dolomit auch mit Kalkstein in Wechselwirkung. Karsten theilt je nach der Art der Verunreinigungen die Soolen in zwei Klassen, die Soolen erster Klasse sind mit schwefelsauren Salzen (Bittersalz, zuweilen auch Glaubersalz) und mit Chlormagnesium verunreinigt, die Soolen zweiter Klasse enthalten neben dem Kochsalz Chlorcalcium und Chlormagnesium.

Die Soolen, besonders diejenigen, welche durch Torfgründe oder Braunkohlenlager fliessen oder in einem solchen Terrain zu Tage treten, wie einige Salinen der Provinz Sachsen (Dürrenberg), enthalten ferner färbende organische Substanzen (Humussäure, Quellsäure, Quellsatzsäure), welche störend auf den Betrieb einwirken können. Da die Kohlensäure einen nie fehlenden Bestandtheil der Soolen ausmacht, so erklärt sich auch der Gehalt der Soolen an kohlensaurem Eisenoxydul. Das in den Salzquellen sich findende Chlorkalium rührt von den Sylvinen, Carnalliten und Kainiten her, die in den oberen Schichten vieler Steinsalzlager sich finden mögen. Dass eben so wie in dem Meerwasser ein sehr geringer Theil des Chlors der Chlormetalle in allen Soolen durch Jod und Brom ersetzt ist, steht durch zahlreiche Analysen fest. Da Jod- und Brommagnesium wegen ihrer grossen Löslichkeit im Wasser in der Mutterlauge zurückbleiben, so bot letztere das Material zur Ausscheidung des Broms (wie in Kreuznach und Schönebeck), bis in jüngster Zeit die Mutterlauge von der Verarbeitung der Carnallite in Stassfurt behufs der Bromfabrikation die Salinenmutterlauge gänzlich entbehrlich gemacht hat.

Als Beispiele der Zusammensetzung natürlicher und künstlicher Soolen seien folgende angeführt:

Heine fand in 100 Theilen Quellsoole von

	Schönebeck (1841)	Dürrenberg (1839)	Artern (1840)
Chlornatrium	10,284	7,487	2,441
Schwefelsaures Natron	0,153	0,064	0,010
Schwefelsauren Kalk	0,284	0,568	0,429
Chlormagnesium	0,170	0,167	0,068

	Schönebeck (1841)	Dürrenberg (1839)	Artern (1840)
Kohlensauren Kalk	0,035	0,013	0,005
Kohlensaures Eisenoxydul	0,003	—	—
Schwefelsaures Kali	0,148	0,083	0,53
Harzige Theile	0,001	—	—
Kieselerde	0,002	0,002	—

v. Fehling erhielt bei der Analyse von würtembergischer Bohrsoole folgende Resultate:

	Friedrichshall (1847)	Clemenshall [1]) (1847)	Wilhelmsglück (1847)
Chlornatrium	25,5625	25,9021	25,6251
Chlormagnesium	0,0059	Spuren	Spuren
Schwefelsauren Kalk	0,4374	0,4445	0,4613
Schwefelsaure Magnesia	0,0221	—	—
Kohlensauren Kalk	0,0100	0,0195	0,0297
Schwefelsaures Natron		0,0197	0,0051
Salze	26,0379	26,3858	26,1212
Wasser	73,9621	73,6142	73,8788
	100,0000	100,0000	100,0000

§. 70.

Darstellung des Kochsalzes aus den Soolen.

Die Darstellung des Kochsalzes aus den Soolen zerfällt in zwei Operationen:

a) in die Anreicherung der Soolen
 α) durch Erhöhung des Salzgehaltes,
 β) durch Verminderung des Wassergehaltes;
b) in das Versieden der siedewürdigen Soole.

Die Anreicherung der Soolen.

Die natürlichen Soolquellen enthalten selten so viel Kochsalz, dass sie siedewürdig erscheinen. Es folgt daraus die Nothwendigkeit, ihren Salzgehalt zu erhöhen (die Soole anzureichern), was entweder (α) geschehen kann durch Auflösen von Salz (Steinsalz), welches im natürlichen Zustande oft nicht verwendet werden kann und deshalb dem Reinigungsprocess unterworfen werden muss, oder (β) durch Verminderung des Wassergehaltes ohne Anwendung von Brennmaterial. Ob das An-

1) Die Siedeeinrichtung auf der Saline Clemenshall ist abweichend von der anderer Salinen, insofern die Soole in den Vorwärmpfannen zuerst mit Alaunmehl bis zum Siedepunkte erhitzt wird und dann in eine der Soggepfannen kommt. Die Anwendung des Alauns, wovon jährlich 700—800 Centner verbraucht werden sollen, bewirkt eine schnellere Reinigung der Soole und die Bildung grösserer Krystalle.

reicherungsmittel Steinsalz oder Meersalz oder (wie im südlichen Bayern) gesättigte künstliche Salzsoole, ob ferner das Auflösungsmittel schwache Quellsoole oder Meerwasser oder eine nicht gesättigte Bohrlochs- oder Sinkwerkssoole ist, hat auf die Bereitung der Soole keinen Einfluss. Bedient man sich zur Anreicherung der Quellsoole zugleich des Steinsalzes und der Gradirung, so ist es am zweckmässigsten, das zur Anreicherung anzuwendende Steinsalz unter die Dornenwände des letzten Gradirfalles zu bringen. Auf der norwegischen Saline Wallöe bringt man das Seewasser durch Gradiren bis auf 12,5—15,5 Proc. Salzgehalt und erhöht denselben durch Auflösen von englischem Steinsalz bis auf 26 Proc.

Die Anreicherung einer Soole durch Verminderung des Wassergehalts heisst das Gradiren der Soole. Diese Anreicherung kann geschehen durch Frostkälte (Eisgradirung) oder durch Verdunsten des Wassers (eigentliche Gradirung).

Die Eisgradirung. Wenn Soole gefriert, so senkt sich zu gleicher Zeit ein Theil der in der gefrierenden Masse enthaltenen Salztheilchen in die untere Soole nieder; hiermit erhält man also eine salzreichere oder gradirte Soole. In Deutschland verdient die Eisgradirung nicht die geringste Aufmerksamkeit, da die zum Abeisen nothwendigen Arbeiten, die Reparaturen und die Zinsen der zur Einrichtung der erforderlichen Behältnisse nothwendigen Kosten den kleinen Gewinn, welchen vielleicht die Eisgradirung geben möchte, übersteigen würden. Selbst auf dem Salzwerke zu Wallöe in Norwegen hat man angestellte Versuche der Art so unwirksam gefunden, dass man an ernsthafte Anlagen dort nie gedacht hat. Ausser den S. 193 angeführten Salinen zu Irkutsk und Ochotsk giebt es auch kein Salzwerk, in welchem von der Eisgradirung Gebrauch gemacht würde.

§. 71.

Die eigentliche Gradirung durch Verdunstung eines Theiles des Wassers geschieht entweder:

a) ohne Bewegung der zu gradirenden Flüssigkeit,
 α) Sonnengradirung;
b) mit Bewegung der zu gradirenden Flüssigkeit,
 α) Tafelgradirung,
 β) Dach- oder Pritschengradirung,
 γ) Tröpfelgradirung.

Die Sonnengradirung wird bei der Gewinnung des Seesalzes in den Salzgärten angewendet und geschieht auch in den Salzseen Russlands, aus welchen das Salz blos durch Verdunsten des Wassers mittelst der Sonnenwärme ausgeschieden wird. Setzt man die Sonnengradirung bis zur Aussonderung des Salzes fort, so nennt man das so erhal-

tene Salz Sonnensalz. Die Fabrikation des Sonnensalzes hat in Deutschland keinen Eingang finden wollen, obgleich auf einigen norddeutschen Salinen die Sonnengradirung wiederholt versucht worden ist; sie wurde durch Senf in Artern in folgender Weise bewirkt. Er brachte die vorher durch die Tröpfelgradirung bis zu einem gewissen Grade concentrirte Soole in länglich-viereckige, flache Holzkasten, welche der Sonne ausgesetzt sind. In dem Maasse, als das Salz darin in Körnern zu Boden sinkt, wird es herausgekrückt und wie gewöhnlich zum Abtropfen gebracht und getrocknet. Es war mit diesem Verfahren so wenig Vortheil verbunden, dass es bald wieder aufgegeben wurde. Auf den grossen Onodaga-Salzwerken bei New-York wendet man die Sonnensalzfabrikation an [1]).

Die Tafelgradirung, eine von J. v. Baader vorgeschlagene und zu Reichenhall versuchsweise angewendete Verdunstungsmethode, besteht darin, die zu gradirende Soole langsam aus staffelförmig unter einander gestellten Reihen von Kasten herabfliessen zu lassen. Die Soole wird also bis in die oberste Reihe von Kasten gehoben, läuft aus dieser in die zweite Reihe, dann in die dritte, vierte Reihe u. s. f., bis sie endlich in die unterste Kastenreihe gelangt, aus welcher die Soole in ein Bassin läuft, um entweder zur Siedung abgegeben zu werden oder noch einmal zur weiteren Concentration die Kastenreihe durchzumachen. Die Vorzüge der Tafelgradirung vor der Gradirung sollen darin bestehen, dass der Abdampfungsprocess beschleunigt wird. Dies ist nun auch wol ohne Zweifel der Fall, allein es ist erst zu beweisen, dass der dadurch zu erlangende Vortheil mit den grossen Kosten für den Bau und die Unterhaltung eines hohen Gebäudes, für die Anschaffung und den Betrieb der Hebemaschinen und den grösseren Aufwand für die Beaufsichtigung etc. im Verhältnisse steht. Was den Unterschied zwischen der Tafel- und der Tröpfelgradirung betrifft, so besteht derselbe thatsächlich nur darin, dass man dort Kästen, hier Dornen zur Aufnahme und zum Herabrinnen der Soole anwendet. Es liegt auf der Hand, dass der Vortheil zu Gunsten der Tröpfelgradirung ausfallen wird. Der einzige Vorzug der Tafelgradirung vor der Tröpfelgradirung liegt in dem geringeren Verlust an Soole, da von der in dünnen Strahlen aus einer Kastenreihe in die andere fliessenden Soole durch den Wind nur wenig fortgeführt werden kann, während dadurch bei der Tröpfelgradirung ein bedeutender Verlust an Soole herbeigeführt wird.

Die Dach- oder Pritschengradirung ist keine besondere Gradirmethode, sondern es ist die Bedachung der Soolenbehälter nebenbei dazu benutzt worden, die in das Reservoir zu leitende Soole auf der

1) Die Beschreibung der *Salt-Company of Onondaga*, 1862 von Dr. Goessmann findet sich im Jahresbericht 1866 p. 207.

geneigten Fläche, welche die Bedachung der Behälter bildet, langsam niederfliessen zu lassen. An hellen Sonnentagen kann die dadurch bewirkte Anreicherung der Soole eine sehr bedeutende sein.

Man hat ferner eine Seil- oder Strickgradirung vorgeschlagen, bei welcher die Soole an Seilen herabrinnt; diese Art der Gradirung findet auf dem Salzwerke zu Moutiers in Savoyen statt und zwar wesentlich, um das Soggen des Salzes in den Pfannen zu umgehen und dadurch an Brennmaterial zu sparen. Das Stören wird wie gewöhnlich vorgenommen und bis zur Sättigung der Soole fortgesetzt. Die gesättigte Soole wird in Röhrenbassins geleitet, die sich auf einem Gradirhause befinden, das statt der Dornen von oben nach unten niedergelassene Hanfseile enthält. Indem die fast gesättigte Soole an den Seilen nach abwärts rinnt, setzt sich ein grosser Theil des Salzes an den Seilen ab, welche, wenn sie eine Dicke von vier Zoll erreicht haben, abgenommen und von dem angesetzten Salze befreit werden. Werden anstatt der Seile Streifen aus Leinwand angewendet, so heisst die Gradirung Coulissengradirung.

§. 72.

Die wichtigste Gradirung ohne Feuer ist die Tröpfel- oder Dorngradirung, welche schon im Jahre 1599 von Matthäus Meth angegeben, in ihrer gegenwärtigen Gestalt aber 1739 von v. Beust bekannt gemacht wurde. Die ersten Gradirhäuser oder Leckwerke (bâtimens de graduation, *graduation houses*) bestanden aus Strohbündeln, die über einander gehäuft wurden; auf diese wurde die Soole mittelst Schaufeln geworfen, bis sie siedewürdig geworden war. Die jetzigen Gradirhäuser haben Dornwände, aus Balkengerüsten bestehend, deren Zwischenräume mit Dornen (Schwarzdorn oder Schlehdorn, Prunus spinosa) ausgelegt sind. Jede Gradirwand, deren Länge sich nach der Grösse der Saline richtet, steht mit ihrem Fusse über einem aus Bohlen construirten wasserdichten Behälter (dem Sumpfe, Bassin oder Hälter), welcher die an den Dornen herabrinnende gradirte Soole aufzunehmen bestimmt ist. Der obere Theil der Gradirhäuser ist zuweilen mit einem Dache versehen, häufig auch nicht. Auf dem Gradirhause läuft der ganzen Länge nach ein wasserdichter Kasten (der Tropfkasten oder Soolkasten), der die zum Gradiren bestimmte Soole aufnimmt. Der Tropfkasten ist mit Tropfhähnen versehen, aus welchen die Soole in Rinnen, an denen Einschnitte sich befinden, läuft; aus diesen Einschnitten gelangt die Soole auf die Dornen.

Da die zu gradirende Soole bald auf der einen, bald auf der anderen Seite der Dornen niedertropfen muss, je nachdem der Wind auf jene oder auf diese Seite der Wand gerichtet ist, so bildet die Dornenwand, ihrer Breite nach, zwei symmetrische Hälften, die nach der Richtung

der Länge der Wand eselsrückenähnlich zusammenstossen. In der ersten Zeit der Anwendung der Tröpfelgradirung liess man die Soole dergestalt tropfenweise von der Wandfläche niederfallen, dass nur deren äussere Fläche absichtlich benetzt wurde und die Benetzung der im Innern der Wand befindlichen Dornen durch die Wirkung des Windes erfolgte. Borlach (in Dürrenberg an der Saale) modificirte dieses Verfahren in der Weise, dass die Soole nicht nur an der äussern Fläche der Wand, sondern auch im Innern herabtroff. Man nannte das erste Verfahren die Flächengradirung, das zweite, bei dem ein körperlicher Raum absichtlich benetzt wurde, die kubische Gradirung. Später hat sich ergeben, dass der grösste Gradirungseffekt dann erreicht wird, wenn nicht blos die eine Wand vollständig, d. h. auf beiden Seiten, sondern auch noch die dieser Wand zugekehrte Fläche der zweiten Wand benetzt wird. Dieses von Rollmann eingeführte Verfahren heisst die combinirte kubische und Dreiflächengradirung.

Die Grösse des Soolenabflusses aus den Tropfhähnen wird durch das Stellen der Hähne regulirt. Die sogenannte Geschwindstellung ist eine Umstellungsvorrichtung, welche den Zweck hat, die Soole bei geänderter Richtung des Windes auf die entgegengesetzte Seite der Dornwände zu leiten. Die bewegenden Kräfte auf den Salinen zum Aufbringen der Soole auf die Gradirhäuser, sowie zur weiteren Fortleitung der gefallenen Soole sind Wasserräder, Göpel, Dampfmaschinen und Windmühlen. Letztere sind besonders geeignet, weil ihre grösste Wirksamkeit dann eintritt, wenn die Dornwände die meiste Soole erfordern.

Man lässt die Soole wiederholt von den Gradirwerken herabfallen. Die Soolen, welche von den vorbereitenden Dornwänden an die Gradirung zurückgegeben werden, nennt man Soolen vom ersten oder zweiten Fall oder Mittelsoolen; die von dem letzten Gradirfall gewonnene Soole heisst Siede-, Gar- oder Gutsoole.

Auf der jetzt in Folge der Erschliessung des Erfurter und Stassfurter Steinsalzlager nun eingegangenen Saline Kösen bei Naumburg a. d. S., deren Gradirung in vier Fälle getheilt war, ergaben die Verdunstungsverhältnisse für die Soole von verschiedenem Procentgehalte, welchen die verschiedenen Fälle erhalten, folgende Resultate. a. zeigt den Salzgehalt der Soole in Procenten an, welche auf jeden Gradirfall zur Gradirung abgegeben, und b. die Anzahl der Kubikfusse Wasser, welche auf einen Quadratfuss Dornfläche verflüchtigt worden war:

	a.	b.
Erster Fall	5,76	32,90
Zweiter Fall	8,44	26,15
Dritter Fall	12,11	21,88
Vierter Fall	16,53	17,38

Es enthält

		die Rohsoole	die Siedesoole
auf der Saline	Schönebeck	12,06 Proc. Salz,	25 Proc. Salz,
" " "	Dürrenberg	8,39 " "	23 " "
" " "	Colberg	5,33 " "	15,52 " "
" " "	Kösen	5,05 " "	25,4 " "
" " "	Neusalzwerk	10,125 " "	20,95 " "
" " "	Kötschau	3,33 " "	19,84 " "
" " "	Teuditz	1,81 " "	15,35 " "

Die Soole kann durch das Gradiren bis zu 26 Proc. Salzgehalt angereichert werden, obgleich eine solche Löthigkeit auf wenigen Salinen erreicht wird.

Die Tröpfelgradirung hat auch ihre Schattenseite. Von den benässten Dornwänden erfolgt nicht blos Verdunstung des Wassers, sondern es werden Sooltheilchen selbst vom Luftzuge fortgerissen und verstäubt. Hiermit ist ein bedeutender Soolen- oder Salzverlust verknüpft, der um so bedeutender ist, je höher die Dornwände aufgeführt werden. Auf der Saline zu Dürrenberg betrug der Gradirungsverlust 19,89 Proc. für die empfangene und 24,843 Proc. für die abgelieferte Soole. Bei der Schätzung des Verlustes ist aber nicht ausser Acht zu lassen, dass die Tröpfelgradirung nicht nur ein Anreicherungsprocess, sondern auch ein Reinigungsprocess ist, indem ein Theil des Rohsalzgehaltes der Soole, der nicht Kochsalz ist, auf den Dornen der Wände als Dornstein zurückbleibt. Die Beschaffenheit dieses Steines hängt zwar von der Zusammensetzung der Quellsoole ab, doch ist seine Zusammensetzung ziemlich übereinstimmend. Meist besteht er nur aus Gyps und auf dem ersten Soolfalle aus kohlensaurem Kalk, wenn die Soole viel zweifach-kohlensauren Kalk aufgelöst enthielt.

Heine fand im Dornstein der Saline Schönebeck vom

	1. Fall	2. Fall	3. Fall
Kohlensauren Kalk	80,06	0,01	0,43
Schwefelsauren Kalk	3,87	75,92	76,32
Chlornatrium	1,96	1,38	0,86
Schwefelsaures Natron	1,69	0,14	0,15
Schwefelsaures Kali	0,86	0,53	0,49
Kohlensaure Magnesia	1,97	0,29	0,26
Eisenoxyd	1,22	0,20	0,05
Thonerde	0,29		
Kieselerde	1,62	0,84	0,25
Organische Substanz	1,73	0,30	0,06
Wasser	4,68	20,38	21,12
	100,00	100,00	100,00

Wenn nach einigen Jahren der Dornstein zu stark wird, müssen die Dornen herausgenommen und durch frische ersetzt werden.

Der Dornstein wird im getrockneten und gemahlenen Zustande als Düngemittel verwendet.

In den Sümpfen, welche die gradirte Soole aufnehmen, setzt sich

ein dicker Schlamm ab, Zunder oder Sinter genannt. Er besteht aus Gyps, kohlensaurem Kalk und Eisenoxydhydrat.

Die Tröpfelgradirung hat in neuerer Zeit, seitdem die Bohrlöcher fast allenthalben siedewürdige Soole liefern und seitdem man an vielen Orten die Steinsalzlager erschlossen, viel von ihrer früheren Bedeutung eingebüsst.

§. 73.

Das Versieden der Soole.

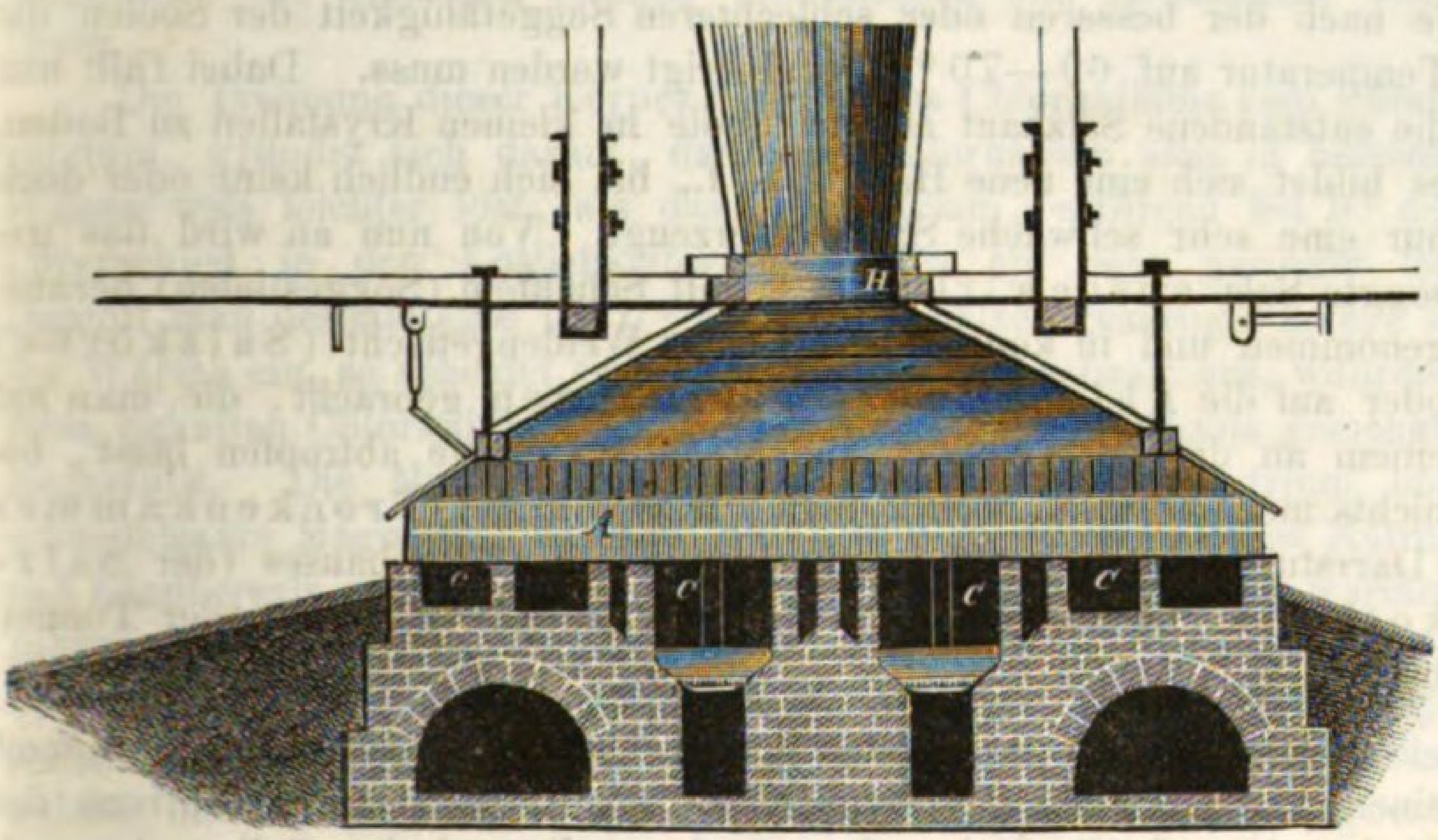
Die Aufgabe des Siedeprocesses ist, das Maximum an reinem und trockenem Salze mit dem Minimum an Brennstoff aus einer gegebenen Soole darzustellen. Die Leistungsfähigkeit einer Siedevorrichtung wird in der Regel nach dem Quantum an Brennstoff geschätzt, das zur Darstellung einer gewissen Menge Salz erforderlich ist. Es ist indess einleuchtend, dass zur vollständigen Beurtheilung des Effekts einer derartigen Vorrichtung auch andere Punkte in Betracht zu ziehen sind, so die mehr oder weniger vollständige Verbrennung und die Art des Brennmaterials, die Art der Benutzung der Wärme, die Entfernung der erzeugten Wasserdämpfe und die Benutzung der leitenden Wärme derselben, die Beschaffenheit der Siedesoole, der thermische und hygrometrische Zustand der Atmosphäre u. s. w. Man hat ferner zu berücksichtigen, dass mit der Verdampfung des Wassers der Siedesoole der Process des Salzsiedens noch nicht vollendet ist. Das so erhaltene Salz muss noch getrocknet werden, wozu abermals Brennstoff erforderlich ist. Die hierzu erforderliche Wärme wird auf Kosten des Effektes der Siedevorrichtungen geleistet, denn erst wenn das Salz die verlangte trockne Beschaffenheit hat, ist es als fertiges Produkt, als Waare zu betrachten. Die Vorrichtungen zum Trocknen des Salzes sind demnach als die Fortsetzung und der Beschluss der Arbeiten des Siedeprocesses zu betrachten.

Die ältesten Siedeeinrichtungen waren kesselartige Gefässe. Gegenwärtig wendet man Siedepfannen *A* (Fig. 39) aus zusammengenieteten gehämmerten Eisenblechplatten an, deren Länge 10 Meter, deren Tiefe 60 Centimeter beträgt. Sie ruhen theils auf gemauerten Pfeilern, theils auf den Mauern, wodurch zugleich der Zug bedingt wird. *C*, *C* sind die Feuerungen und Zugcanäle. Die Pfannen sind mit einem Dampfmantel *H* (Brodemfang, Schwadenfang, Qualmfang) versehen, welcher oberhalb des Daches ausmündet und die Wasserdämpfe in die Luft führt. Die Soole, welche man in die Siedepfannen bringt, enthält, je nachdem sie gradirte Quellsoole oder Bohrsoole ist, 18 bis 26 Proc. Salz; die Pfannen werden damit bis zur Höhe von 30—35 Centim. angefüllt.

In vielen Salinen zerfällt der Siedeprocess in zwei Abtheilungen:

a) in die Wasserverdampfung bis zur Sättigung der Soole in der Siedehitze (das Stören, schlotage), wobei Schaum und Schlamm, welche sich abscheiden, entfernt werden;
b) in die Wasserverdampfung von der siedend gesättigten Soole, damit das Salz sich krystallinisch abscheide (das Soggen, Soogen oder Socken, soccage, précipitation du sel).

Fig. 39.



Man nimmt Stören und Soggen in besonderen Pfannen vor und nennt die dazu angewendeten Pfannen Störpfannen und Soggepfannen. In allen Fällen, wo eine gesättigte oder fast gesättigte Quell-, Sinkwerks- oder Bohrsoole von reiner Beschaffenheit zum Versieden kommt, fällt selbstverständlich das Stören hinweg. In einigen Salinen hat man dreierlei Pfannen, nämlich ausser den Siede- oder Stör- und Soggepfannen auch noch Wärmepfannen, welche dazu bestimmt sind, die Soole vorzuwärmen, damit sie aus ihnen schon dem Siedepunkte näher in die Störpfannen geleitet wird und in dieselben in dem Maasse, als die Soole darin verdunstet, aus ihnen nachgefüllt werden kann. Diese Vorwärmepfannen sind entweder mit einer besonderen Feuerung versehen oder werden durch die von den Siedepfannenherden abziehenden Gase erwärmt (Beipfannen), wie es auf den südbayerischen Salinen (Rosenheim, Traunstein, Reichenhall, Berchtesgaden) der Fall ist. Siedepfannen für reiche Soolen mit kurzer Störzeit nennt man Klärpfannen.

Das Sieden wird ununterbrochen mehrere Wochen fortgesetzt. Es sondert sich dabei Gyps und schwefelsaures Natron theils als Schaum,

welcher abgenommen wird, theils als Absatz aus, welchen man mit einer Krücke herausschafft. Sobald sich auf der Oberfläche der siedenden Soole eine Salzhaut bildet, hat die Soole die Gare erreicht und man schreitet zum Soggen des Salzes, entweder, wie schon erwähnt, in der Siedepfanne selbst oder in einer besondern Soggepfanne. Während der Periode des Soggens wird die Temperatur der Flüssigkeit je nach der beabsichtigten Grösse des darzustellenden Salzkornes auf einer genau bestimmten Temperatur erhalten. Für feinkörniges Salz bleibt die Flüssigkeit in ununterbrochenem Sieden, während für grobkörniges Salz je nach der besseren oder schlechteren Soggefähigkeit der Soolen die Temperatur auf 60—70° C. erniedrigt werden muss. Dabei fällt nun die entstandene Salzhaut aus der Soole in kleinen Krystallen zu Boden, es bildet sich eine neue Haut u. s. f., bis sich endlich keine oder doch nur eine sehr schwache Salzhaut erzeugt. Von nun an wird das gesoggte Salz ausgewirkt, d. h. mit Schaufeln (Soggestielen) herausgenommen und in konische Körbe aus Weidengeflecht (Salzkörbe) oder auf die Ableck- oder Tropfbühnen gebracht, die man auf einem an dem Brodemfang angebrachten Gerüste abtropfen lässt, bis nichts mehr abfliesst, worauf man das Salz in der Trockenkammer (Darrstube), welche auf dem Bodenraume des Siedehauses (der Salzkothe) angebracht sind, trocknet und zuletzt in Fässer oder Tonnen bringt.

Das Kochsalz der meisten Soolen des norddeutschen Bundes nimmt einen grossen Theil des Gypses und des schwefelsauren Natrons der Siedesoole auf (die Sinkwerkssoole der südbayerischen Salinen ist weit reiner, namentlich fast magnesiumfrei). Für das Trocknen des in Stöcken geformten Salzes in den Darrkammern ist ein kleiner Gehalt an schwefelsaurem Natron erwünscht, sogar nothwendig, weil die Stöcke sonst zusammenfallen und nicht zu einer haltbaren Masse zusammengesintert werden könnten. Durch die in einigen Salinen beim Trocknen angewendete hohe Temperatur verliert der dem Kochsalz jederzeit beigemengte Gyps sein Krystallwasser und wird im Wasser unlöslich, so dass ein derartiges scharf getrocknetes Salz sich nicht mehr ohne Trübung im Wasser löst. Letzteres kann indessen auch eintreten, wenn das zu trocknende Kochsalz Chlormagnesium enthält, welches sich während des Trocknens in entweichende Salzsäure und in zurückbleibende unlösliche Magnesia umsetzt, wenn das Salz einer über 100° liegenden Temperatur ausgesetzt wird.

In 24 Stunden Soggezeit können pro Quadratmeter Pfannenbodenfläche gesotten werden

feinkörniges	Kochsalz	100—120	Kilogr.
mittelgrobes	,,	38— 40	,,
grobkörniges	,,	24— 26	,,

§. 74.

Die Menge der **Mutterlauge**, welche nach Ablauf einer Siedeperiode von zwei, drei oder mehreren Wochen zurückbleibt, ist, mit der Menge der versottenen Soole verglichen, eine sehr geringe. Früher wurde sie meist weggegossen oder zu Bädern gebraucht. Gegenwärtig bereitet man daraus Chlorkalium, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, bei einzelnen Salinen (Schönebeck und Kreuznach) auch Brom.

Die Trennung dieser Körper, zuerst des Chlorkaliums vom Chlornatrium, gründet sich darauf, dass das Chlorkalium sich in heissem Wasser weit leichter löst, als das Chlornatrium, während bei 0° der Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen ein sehr geringer ist. Dampft man deshalb eine bei 0° mit beiden Salzen gesättigte Lauge in der Wärme ein, so scheidet sich in der Hitze nur Kochsalz aus, während beim Erkalten Chlorkalium, mit kleinen Mengen von Kochsalz gemengt, niederfällt. Die Mutterlauge enthält ausserdem Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia, die sich bei + 4° in schwefelsaures Natron und Glaubersalz umsetzen. Man sammelt die Mutterlauge in der warmen Jahreszeit und setzt sie in geeigneten Kasten der Winterkälte aus, wobei sich schwefelsaures Natron abscheidet. Aus dem in der Mutterlauge zurückbleibenden Chlormagnesium fällt man durch Kalk die Magnesia, welche man durch verdünnte Schwefelsäure in schwefelsaure Magnesia umwandelt. Seit dem Erschliessen des Stassfurter Salzlagers hat die Verarbeitung der Mutterlaugen der Salinen nur noch locales Interesse.

Begreiflicherweise erhält man aus einer Soole niemals die Salzmenge, welche man nach dem Salzgehalte der eingelassenen Soole erhalten sollte, indem theils fremdartige Stoffe als **Pfannenstein** (Hunzenstein, Schlotter, écailles, *scale*) beim Sieden abgeschieden werden, theils ein gewisser Theil des Salzes in der Mutterlauge bleibt. Hierin und in dem Verlust, welcher aus dem mechanischen Verstreuen des Salzes bei den Arbeiten des Wirkens und dem Transportiren des Salzes nach den Trockenstuben und nach den Magazinen sich zeigt, besteht der **Siedeverlust**. Dieser beträgt in den Salinen

zu Artern	6,74	Proc.
,, Reichenhall	8	,,
,, Traunstein	8	,,
,, Rosenheim	8	,,
,, Schönebeck	12,60	,,
,, Dürrenberg	12,43	,,
,, Halle	14,36	,,
,, Stassfurt	13,80	,,

Bei Soole aus Bohrlöchern ist er zwar geringer, doch beträgt er auch hier noch 4—6 Proc.

Analysen von Pfannenstein:

	a.	b.	c.	d.	e.
Kieselerde	0,533	0,150	—	0,26	—
Eisenoxyd und Thonerde	0,304	0,133	0,72	2,75	0,58
Kohlensaurer Kalk	1,265	0,095	—	10,00	—
Kohlensaure Magnesia	1,905	0,210	—	0,57	—
Chlorkalium	1,310	—	—	—	—
Kochsalz	29,028	10,770	45,98	6,15	75,34
Chlormagnesium	0,243	—	0,61	—	0,64
Chlorcalcium	2,431	—	0,05	—	0,24
Gyps	62,981	71,941	50,56	63,05	21,10
Schwefelsaures Kali	—	1,017	—	—	—
Schwefelsaures Natron	—	0,055	—	14,27	—

a von Halle a. d. S., b von Dürrenberg, c Friedrichshall, d Schwäbisch-Hall, e Wilhelmshall bei Rottenmünster.

Der Pfannenstein, welcher beim Versieden sulfatreicher Soolen erhalten wird, dient wegen seines Glaubersalzgehaltes zur Gewinnung des Glaubersalzes oder besser zur Grünglasfabrikation.

Analysen von Mutterlauge:

100 Theile derselben enthalten:	a.	b.	c.	d.	e.
Chlornatrium	5,469	18,602	15,057	25,008	24,012
Chlorkalium	1,952	—	Bromnatrium	0,025	0,013
Chlormagnesium	25,064	4,900	7,200	0,513	0,403
Brommagnesium	0,134	4,900	Chlorcalcium	0,438	0,644
Schwefels. Magnesia	3,210	2,396	3,522	—	—
Chlorlithium	0,453	—	—	—	—
Gyps	—	0,051	—	0,331	0,303
Schwefels. Kali	—	3,681	5,358	—	—

a von Kissingen, b von Schönebeck Mutterlauge zur Abscheidung des gelben Salzes, c Absatzmutterlauge von Schönebeck, d von Wilhelmshall bei Rottenmünster, e von Wilhelmshall bei Schwenningen.

§. 75.

Zusammensetzung des Kochsalzes.

Die Zusammensetzung des Kochsalzes ergiebt sich aus folgenden Analysen: H. v. Fehling fand 1847 bei der Analyse württembergischer Kochsalzsorten:

	Friedrichshall.			Clemenshall.	Wilhelmsglück. Gemahlenes Steinsalz.	Schwäb. Hall.	Sulz.	Rottenmünster.	Schwenningen.	
	Feinkörniges Kochsalz.	Mittelgrobes Salz.	Grobkörniges Salz.			Kochsalz.	Kochsalz.	Siedesalz.	Feinkörniges Siedesalz.	Grobkörniges Siedesalz.
Chlornatrium	97,553	92,190	97,482	96,686	98,9459	98,900	96,2077	98,1617	96,5050	97,8010
Schwefelsaures Natron	0,009	0,004	0,030	0,055	-	0,005	—	0,1602	—	—
Schwefelsaurer Kalk	0,934	0,818	0,695	1,347	0,1600	0,498	1,6322	1,1757	1,4136	0,3031
Kohlensaurer Kalk	0,016	0,016	0,003	0,050	0,0700	0,005	0,0343	0,0656	0,0845	0,0050
Chlorcalcium	—	—	—	—	0,0203	—	0,0252	—	—	0,0857
Kohlensaure Bittererde	—	—	—	—	0,1010	—	—	—	—	—
Thon	—	—	—	—	0,5970	—	—	—	—	—
Wasser	1,488	6,972	1,790	1,862	—	0,602	2,1006	0,4388	1,9969	1,8052

Albers[1]) untersuchte ferner verschiedene Sorten käufliches Kochsalz und zwar (a) von Gottesgabe, (b) von Neusalzwerk, (c) von Salzuffeln, (d) von Rothenfelde; er fand darin:

	a.	b.	c.	d.
Chlornatrium	93,05	91,35	91,15	90,52
Chlormagnesium	0,24	0,39	0,48	0,84
Chlorcalcium	0,18	—	—	—
Schwefelsauren Kalk	0,05	0,57	0,47	1,08
Schwefelsaures Natron	—	1,00	0,89	0,55
Hygroskopisches Wasser	3,60	4,62	4,58	4,50
Verknisterungswasser	2,88	2,06	2,42	2,50
	100,00	99,99	99,99	99,99

1) Verhandl. des naturhist. Vereins für Rheinland und Westphalen IX p. 602.

Nach Heine enthält weisses Salz (a) von Schönebeck, (b) von Halle, (c) von Dürrenberg, (d) von Kösen in 100 Theilen:

	a.	b.	c.	d.
Chlornatrium	95,402	96,873	96,061	96,534
Chlormagnesium	0,080	0,273	0,213	—
Kohlensaure Magnesia	—	0,032	—	—
Schwefelsauren Kalk	0,732	1,314	1,277	0,458
Schwefelsaures Kali	0,414	—	—	—
Schwefelsaure Magnesia	0,471	—	0,279	0,780
Wasser	2,901	1,508	2,155	1,866
Kieselerde	—	—	0,015	—
Schwefelsaures Natron	—	—	—	0,362

Nach meinen (1867 ausgeführten) Untersuchungen ist das Salz der südbayerischen Salinen Berchtesgaden (a) und Reichenhall (b) in folgender Weise zusammengesetzt:

	a.	b.
Chlornatrium	96,42	97,05
Chlormagnesium	0,13	0,04
Natronsulfat	0,22	0,16
Schwefelsaurer Kalk	0,02	0,01
Wasser	3,21	2,74
	100,00	100,00

§. 76.

Denaturalisirtes Kochsalz und Viehsalz.

Als Folge der mit dem 1. Januar 1868 im Zollverein eingetretenen Salzsteuer wird das zu technischen und agronomischen Zwecken bestimmte Kochsalz absichtlich durch die Administration verunreinigt (denaturalisirt), damit es zu dem innerlichen Gebrauche untauglich werde. Das zu technischem Gebrauche dienende denaturalisirte Salz enthält Englischroth (Eisenoxyd oder Colcothar) 1—1,25 Proc., oder Braunstein oder andere Manganerze 1—1,25 Proc., oder Eisenvitriol 1,25—1,5 Proc., oder endlich Glaubersalz 12—15 Proc. Die Natur des Denaturalisationsmittels richtet sich nach der Art der Benutzung des Salzes; dient das Kochsalz zur Sodafabrikation, so ist Glaubersalz, dient es zur Chlorkalkbereitung, so ist Braunstein der zweckmässigste Zusatz. Das als Viehsalz dienende Kochsalz ist ein Gemenge von unreinem gelbem Kochsalz mit 0,75 Proc. Eisenoxyd und 1,5 Proc. Wermuthpulver. In Oesterreich versetzt man das Kochsalz mit anderen bitteren vegetabilischen Pulvern, z. B. mit Enzianwurzelpulver. Karsten schlägt vor, das zum Genuss für das Vieh bestimmte Salz mit 4—5 Proc. rohem Steinkohlentheer oder mit einem Gemenge von gepulverter Kohle mit Theeröl oder thierischem Oele zu versetzen. Soll endlich Kochsalz als Düngesalz Anwendung finden, so denaturalisirt man es am einfachsten mit 15 Proc. Asche und Kohlenstaub. Auf mehreren Salinen

der preussischen Provinz Sachsen stellte man Düngesalz dadurch dar, dass man die Mutterlauge mit gepulvertem gelöschten Kalk mischte, bis dieselbe alkalisch reagirte, und dann eindampfte [1]).

Wackenroder [2]) fand in 100 Theilen von Viehsalz verschiedener Abstammung:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Chlornatrium	95,83	95,45	95,73	87,29	83,03	88,77
Fremde Salze	1,67	1,63	1,90	6,85	11,54	5,86
Gesetzliche Beimischung (Ocker und Wermuth)	0,79	1,00	1,43	3,91	3,68	3,70
Wasser	1,71	1,92	0,94	1,95	1,75	1,67

Phil. Zöller [3]) (1858) erhielt bei der Analyse von bayerischem Viehsalz folgende Resultate:

	von Reichenhall.	von Rosenheim.	von Berchtesgaden.	von Traunstein.
Eisenoxyd	0,71	—	—	—
Kohlensaurer Kalk	1,04	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	3,30	3,14	3,13	3,26
Chlormagnesium	1,22	1,19	1,31	0,80
Schwefelsaures Natron	0,88	1,02	0,40	0,90
Chlornatrium	85,39	84,28	84,74	84,41
Organische Substanz	1,60	—	—	—
Wasser	1,24	1,57	1,45	1,43
Kieselerde und Gangart	1,44	—	—	—
Unlöslicher Rückstand	—	4,83	4,96	5,19
	96,82	96,03	95,99	95,99

1) Nach der Bestimmung des deutschen Zollbundesrathes vom 8. Mai 1868 über die Salzdenaturirung sind in sämmtlichen Zollvereinsstaaten als Mischungsmittel bestimmt worden: für Vieh- und Düngsalz $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd oder Röthel (eisenschüssiger Thon), ausserdem 1 Proc. Pulver von unvermischtem Wermuthskraut wenn Siedesalz, und wenn Steinsalz für Viehsalzbereitung verwendet wird, $^1/_2$ Proc. desselben Pulvers. Das Wermuthspulver kann auch durch die doppelte Menge Heuabfälle in völlig zerkleinertem Zustande theilweise ersetzt werden, und zwar so, dass zum Siedesalz mindestens noch $^1/_4$, zum Steinsalz mindestens noch $^1/_8$ Proc. Wermuthspulver verwendet werden muss. Auch darf bei Steinsalz, statt $^1/_2$ Proc. Wermuthspulver, $^1/_4$ Proc. Holzkohle zugefügt werden. Die Denaturirung aber des zu gewerblichen Zwecken bestimmten Salzes hat zu geschehen durch Beimischung von 5 Proc. calcinirtem oder mit 11 Proc. krystallisirtem Glaubersalz, oder endlich mit 5 Proc. Kieserit und $^1/_2$ Proc. gemahlener Holzkohle oder Asche. Ausserdem sind mit Genehmigung für chemische Fabriken, Seifensiedereien, Gerbereien etc. auch andere für sie besonders passende Denaturirungsmittel zulässig. Wer zu gewerblichen Zwecken denaturirtes Salz beziehen will, muss dasselbe schriftlich, unter Angabe seines Wohnorts und des gewerblichen Zwecks, zu welchem das Salz dienen soll, bestellen. Verkäufer denaturirten Gewerbesalzes stehen unter steuerlicher Aufsicht. Industrielle, welche die Denaturirung des für ihren Gewerbszweig erforderlichen Salzes in ihren eigenen Etablissements wünschen, haben dieses im Bestellzettel zu bemerken; der Bezug des zu denaturirenden Salzes darf dann nur von Salzwerken oder Niederlagen, in welchen unversteuerbares Salz lagert, oder aus dem Auslande stattfinden.

2) Archiv der Pharmacie (2) LXX p. 129.

3) Jahresbericht 1858 p. 198.

Ragsky[1]) fand bei der Untersuchung einer grossen Anzahl von Proben von Viehkochsalz aus Wieliczka 5,1—7,5 Proc. Beimengung, aus Kohle und vegetabilischen Bitterstoffen bestehend, unter welchen letzteren bei der mikroskopischen Untersuchung die Enzianwurzel an ihrer charakteristischen Struktur leicht zu erkennen war.

§. 77.

Eigenschaften des Kochsalzes.

Das Kochsalz krystallisirt in farblosen Würfeln oder in einer Form, die sich auf die Würfelform zurückführen lässt. Die Verschiedenheit im äusseren Ansehen des Kochsalzes ist nicht nur durch die verschiedene Grösse der Salzwürfel, sondern auch durch die Art der Gruppirung derselben bedingt. Nach der Grösse der Würfel unterscheidet man grob-, mittel- und feinkörniges Salz, ferner Salz von mildem und von scharfem Korn. Ersteres besteht aus vollkommen ausgebildeten Würfeln und fühlt sich daher rauh und scharf an. Das milde Salz besteht zum Theil aus kleinen tafelförmigen und spiessigen Krystallen und lässt sich mit der Hand zusammenballen, während das Salz von grobem und scharfem Korn auseinanderfällt, sobald der Druck nachlässt. Die Grösse der Krystalle hängt von der Zeit ab, in der die Verdampfung der Soole erfolgt, man hat demnach in der Beschleunigung und Verzögerung des Abdampfprocesses ein einfaches Mittel, Salz von beliebiger Korngrösse darzustellen. Soll Salz von grobem Korne dargestellt werden, so muss das Niedersinken der auf der Oberfläche der Soole sich ausscheidenden Krystalle durch Ruhigstehenlassen der Flüssigkeit verzögert werden. Das sogenannte Sonntagssalz, welches während des Sonntags und der Feiertage, an denen nicht gesoggt wird, in den Pfannen sich abscheidet, ist ein derartiges grobkörniges Salz. Das specifische Gewicht des Siedesalzes von mittlerem Korn ist 2,05, das des Steinsalzes 2,1. Das absolute Gewicht des Kochsalzes ist um so grösser, je grobkörniger es ist; es beträgt das absolute Gewicht von 1 Kubikfuss rheinl. Siedesalz, locker eingeschüttet und nicht gerüttelt,

für grosskörniges Salz	62—65	Pfd.
„ grobkörniges „	42—48	„
„ mittelkörniges „	38—41	„
„ feinkörniges scharfes Salz	35—38	„
„ feinkörniges mildes „	30—33	„

1) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt III p. 117.

Wäre der ganze Raum mit Siedesalz angefüllt, so würde das Gewicht betragen 135,3 Pfund, denn 66 $\times$ 2,05 = 135,3. Das Gewicht einer in ein Maass eingeschütteten Kochsalzmenge kann, wie aus Vorstehendem folgt, je nach der Grösse und der Beschaffenheit des Kornes um mehr als um das Doppelte differiren. Diesen Gewichtsunterschied macht sich der Detailverkäufer in Ländern zu Nutze, in welchen der Salzverkauf nach dem Volumen und nicht nach dem Gewichte gebräuchlich ist. Obgleich auch bei dem Salzverkauf dem Gewichte nach durch Befeuchten des Salzes eine Täuschung des Consumenten möglich ist, so kann dies doch nie in einem so hohen Grade geschehen, als bei dem Messen des Salzes.

Vollkommen reines Kochsalz ist nicht hygroskopisch; in dem gewöhnlichen Siedesalz sind es auch nur die Beimengungen von Chlormagnesium und Chlorcalcium, welche das Salz hygroskopisch machen. Der Wassergehalt des Salzes beträgt 2,5—5,5 Procent. Beim Erhitzen des Kochsalzes bis zur Glühhitze verknistert oder decrepitirt es, indem die zwischen den Lamellen der Krystalle eingeschlossene Mutterlauge Wasserdämpfe entwickelt und die Krystalle zersprengt. In der hellen Rothglühhitze schmilzt das Salz zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, in der Weissglühhitze verflüchtigt es sich unverändert. Das Kochsalz ist leicht löslich in Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei 12° C. 35,91 Theile Kochsalz. Es ist eine Eigenthümlichkeit des Kochsalzes, von heissem Wasser nicht in bedeutend grösserer Menge aufgelöst zu werden, als in kaltem. Nach neueren Bestimmungen enthält 1 Liter bei 15° gesättigte Kochsalzlösung bei einem specifischen Gewichte von 1,207148

Chlornatrium 318,479
Wasser 888,669

Um das Verhältniss des Kochsalzes zum Wasser in einer Soole auszudrücken, braucht man den Ausdruck Löthigkeit oder Procentigkeit. Eine 15löthige Soole besteht mithin in 100 Gewichtstheilen aus 15 Gewichtstheilen Kochsalz und 85 Theilen Wasser. Die Grädigkeit der Soole bezeichnet die Gewichtsmenge Wasser der Soole, welche 1 Gewichtstheil Kochsalz enthält, so ist eine 15,6grädige Soole eine solche, in welcher 1 Gewichtstheil Kochsalz von 15,6 Gewichtstheilen Wasser in Lösung gehalten wird. Die Pfündigkeit der Soole drückt die Salzmenge in Pfunden aus, welche in einem Kubikfuss Soole[1]) enthalten ist. Der Siedepunkt einer Soole steigt mit ihrem Salzgehalt, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

1) Ueber die Gehaltsbestimmungen der Soolen siehe C. von Albert, Berg- und hüttenm. Zeit. 1866 p. 110.

Procent-gehalt.	Siedepunkt.	Procent-gehalt.	Siedepunkt.	Procent-gehalt.	Siedepunkt.
0,0	100,0	5	101,10	20	105,81
0,1	100,02	6	101,34	21	106,16
0,2	100,04	7	101,59	22	106,52
0,3	100,06	8	101,85	23	106,89
0,4	100,08	9	102,24	24	107,27
0,5	100,10	10	102,38	25	107,65
1,0	100,21	12	102,94	26	108,04
1,5	100,31	15	103,83	27	108,43
2,0	100,42	16	104,14	28	108,83
2,5	100,53	17	104,46	29	109,04
3	100,64	18	104,79	29,5	109,25
4	100,87	19	105,28		

Die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von dem Kochsalzgehalte der Soolen zeigt nachstehende Tabelle:

Procent-gehalt.	Gefrier-punkt.	Procent-gehalt.	Gefrier-punkt.	Procent-gehalt.	Gefrier-punkt.
0,0	0,0	3	2,28	10	7,44
0,5	0,38	3,5	2,66	12	8,88
0,7	0,54	4	3,03	15	10,99
0,8	0,61	5	3,78	20	14,44
0,9	0,69	6	4,52	24	17,11
1	0,76	7	5,26	26	18,42
2	1,52	8	5,99	29	20,37
2,5	1,90	9	6,72		

Eine Soole mit 29 Procent Kochsalzgehalt erreicht indessen ihren Gefrierpunkt nicht mehr, weil schon vorher eine Salzausscheidung stattfindet und eine schwächere Soole entsteht.

Die Löthigkeit einer Soole lässt sich aus dem specifischen Gewichte nach folgender Tabelle — im J. 1859 v. Gerlach revidirt — ermitteln:

Löthigkeit.	Spec. Gewicht.	Löthigkeit.	Spec. Gewicht.	Löthigkeit.	Spec. Gewicht.
1	1,0075	6	1,0452	11	1,0829
1,5	1,0113	6,5	1,0490	11,5	1,0867
2	1,0151	7	1,0526	12	1,0905
2,5	1,0188	7,5	1,0565	13	1,0980
3	1,0226	8	1,0603	14	1,1055
3,5	1,0264	8,5	1,0641	15	1,1131
4	1,0302	9	1,0679	16	1,1206
4,5	1,0339	9,5	1,0716	17	1,1282
5	1,0377	10	1,0754	18	1,1357
5,5	1,0415	10,5	1,0792	19	1,1433
20	1,1510	22	1,1758	26	1,2009
21	1,1593	24	1,1840	26,39	1,2043
22	1,1675	25	1,1922		

Eine eigenthümliche Löthigkeitsbestimmung hat man auf den bayerischen Salinen. Die Skala der gebräuchlichen Aräometer ist nach den Graden Modelhaupt's eingetheilt. Um diese Skala verständlich zu machen, folgt nachstehend eine vergleichende Uebersicht der Grade Modelhaupt's mit dem entsprechenden specifischen Gewichte der Soole:

Model-hauptgrade	Spec. Gewicht.	Model-hauptgrade	Spec. Gewicht.	Model-hauptgrade	Spec. Gewicht.
0	0,0000	21,25	1,0667	24	1,1304
13	1,0058	21,5	1,0708	24,25	1,1365
14	1,0093	21,75	1,0762	24,50	1,1426
15	1,0127	22	1,0813	24,75	1,1488
16	1,0167	22,25	1,0871	25	1,1561
17	1,0221	22,5	1,0934	25,25	1,1652
18	1,0289	22,75	1,1003	25,50	1,1743
19	1,0373	23	1,1064	25,75	1,1835
19,5	1,0415	23,25	1,1123	26	1,1936
20	1,0472	23,50	1,1183	26,25	1,2040
20,5	1,0540	23,75	1,1244	26,5	1,2122
21	1,0634				

Nach dem zu Reichenhall eingeführten Aräometer enthält bei 15° C.

1	Kubikfuss	Soole	von	8	Proc. reines Salz in Pfunden	3,556	Pfund,
1	,,	,,	,,	9	,, ,, ,, ,, ,,	3,583	,,
1	,,	,,	,,	10	,, ,, ,, ,, ,,	4,120	,,
1	,,	,,	,,	11	,, ,, ,, ,, ,,	4,795	,,
1	,,	,,	,,	12	,, ,, ,, ,, ,,	5,246	,,
1	,,	,,	,,	13	,, ,, ,, ,, ,,	5,748	,,
1	,,	,,	,,	20	,, ,, ,, ,, ,,	9,263	,,
1	,,	,,	,,	23	,, ,, ,, ,, ,,	10,750	,,

§. 78.

Anwendung des Kochsalzes.

Die überaus wichtige und ausgedehnte Anwendung des Kochsalzes ist so bekannt, dass es hier eines näheren Eingehens darauf kaum bedarf. Ausser als Nahrungsmittel (ein Mensch von 150 Zollpfund Gewicht enthält 1 Zollpfund Kochsalz und braucht jährlich davon $15^1/_2$ Pfund) dient das Kochsalz zu Zwecken der Agricultur und Viehzucht, zur Bereitung der Soda und des Glaubersalzes, des Chlors, des Salmiaks, in der Weissgerberei (zur Bereitung des Chloraluminiums), in der Loh- oder Rothgerberei (beim Schwitzen der Häute), zur chlorirenden Röstung der Silbererze (in der Amalgamation und in dem Verfahren der Silbergewinnung von Augustin), bei der Aluminiumfabrikation, zur Dar-

stellung des Natriums, zum Salzen der Brunnen, zum Aussalzen der Seife, zum Glasiren von Thongeschirren (schmilzt man Kochsalz mit eisenhaltigem Thon zusammen, so oxydirt sich das Natrium auf Kosten des Eisens zu Natron, welches sich mit der Thonerde und Kieselerde zu Glasur verbindet, während das Eisen sich mit dem Chlor als Chloreisen verflüchtigt), zum Conserviren von Schiffsbauholz und Eisenbahnschwellen, zum Einsalzen der Fische, des Fleisches und der Butter (nach Oerstedt hält sich Butter, mit Kochsalz unter Zusatz von 2 Procent Chlorcalcium gesalzen, weit besser als mit reinem Salz gesalzene; die Anwendung geschieht so, dass man das Kochsalz mit einer sehr concentrirten Lösung des Chlorcalciums befeuchtet).

§. 79.

Salzproduktion in den verschiedenen Ländern.

Das Königreich Bayern[1]) producirte im Jahre 1868 an Steinsalz in Berchtesgaden gegen 40,000 Centner. Ausserdem wurden dort im Wege der Anwässerung erzeugt gegen 3½ Millionen Kubikfuss gesättigte Soole. Ein Theil dieser Salzsoole wird in Berchtesgaden selbst versotten, der andere Theil (vergl. Seite 202) durch eine Soolenleitung nach Reichenhall geführt, mit der dortigen Quellsoole vermischt und die so erlangte Mischsoole theils in Reichenhall, theils in Traunstein und Rosenheim, wohin sie geleitet wird, versotten. An Kochsalz liefern etwa

Berchtesgaden	150,000 Ctr.
Reichenhall	200,000 ,,
Traunstein	200,000 ,,
Rosenheim	275,000 ,,
	825,000 Ctr.

Die fränkische Saline Kissingen und die Pfälzer Saline Dürkheim produciren seit 1867 nicht mehr. Die Saline Orb in Unterfranken ist durch den Krieg 1866 der preussischen Provinz Hessen incorporirt worden.

In dem mit Steinsalz reich gesegneten Württemberg ist das Salz im Muschelkalk an verschiedenen Punkten des oberen und unteren Neckars und in der Gegend von Schwäbischhall theils durch Bohrlöcher, theils durch Schächte aufgeschlossen. Die aus Bohrlöchern von 130 bis 180 Meter Tiefe gewonnene gesättigte Soole wird auf den Salinen Wilhelmshall, Sulz, Friedrichshall und Clemenshall versotten. Steinsalz liefert in grosser Reinheit, theils in gemahlenem Zustande, theils in

1) Ueber die geologischen Verhältnisse des Salzgebirges der bayerischen Alpen vergl. G. W. Gümbel, Geognostische Beschreibung des bayerischen Alpengebirges; Gotha 1861 p. 166 und 171.

Stücken das Steinsalzwerk Wilhelmsglück; der daselbst befindliche Salzberg liegt 121 Meter unter Tage und hat eine durchschnittliche Mächtigkeit bis zu 26 Meter. Die fünf Salinen Württembergs

Sulz am Neckar,

Wilhelmshall {Schwenningen, Rottenmünster,

Schwäbischhall am Kocher mit der Steinsalzgrube Wilhelmsglück,

Friedrichshall bei Jaxtfeld,

Clemenshall bei Offenau

produciren gegen

Kochsalz	400,000 Ctr.
Viehsalz	25,000 ,,
Steinsalz	500,000 ,,
	925,000 Ctr.

In Baden findet die Salzproduktion in zwei Salinen statt, nämlich in

Ludwigshall bei Dürrheim mit	200,000 Ctr.
Ludwigshall bei Rappenau ,,	150,000 ,,
	350,000 Ctr.

Hessen producirt

in Salzhausen bei Nidda	4,000 Ctr.
,, Theodorshall bei Kreuznach	26,000 ,,
,, Ludwigshall bei Wimpfen	220,000 ,,
	250,000 Ctr.

In den südlichen Staaten Deutschlands werden mithin an Salz erzeugt in

Bayern	825,000 Ctr.
Württemberg	925,000 ,,
Baden	350,000 ,,
Hessen	250,000 ,,
	2,350,000 Ctr.

Im norddeutschen Bunde mag sich die Salzproduktion gegenwärtig auf 6,8 Millionen Centner belaufen, davon kommen

auf die älteren preussischen Provinzen	5,200,000 Ctr. [1])
,, ,, Provinz Hessen	216,000 ,,
,, ,, ,, Hannover	864,000 ,,
,, Braunschweig	125,000 ,,
,, Thüringen	280,000 ,,
,, Mecklenburg	85,000 ,,
,, Lippe-Detmold und Waldeck	30,000 ,,
	6,800,000 Ctr.

1) In Stassfurt wurden 1867 gefördert

	1,250,000 Ctr.	Steinsalz
	1,500,000 ,,	Kalisalz
in Leopoldshall	1,600,000 ,,	,,
	160,000 ,,	Kainit
	26,000 ,,	Steinsalz.

In Oesterreich ist die Erzeugung und der Verkauf des Salzes im Grossen Monopol der Regierung. Nach den amtlichen Ausweisen betrug die Produktion im Jahre 1856 an Stein-, Koch- und Seesalz in den einzelnen Provinzen:

	Steinsalz.	Koch- oder Sudsalz.	Seesalz.	Zusammen.
Oberösterreich mit Salzburg	10,320	1,263,729	—	1,274,049
Steiermark	2,670	227,775	—	230,445
Tirol	409	241,225	—	241,634
Galizien	1,932,952	603,000	—	2,535,952
Küstenland	—	—	444,573	444,573
Dalmatien	—	—	118,463	118,463
	1,946,351	2,335,729	563,036	4,845,116

Nach neueren Angaben wurden an Stein-, Sud- und Meersalz erzeugt

1859	7,754,000 Ctr.
1862	7,861,081 ,,
1864	8,300,000 ,,
1867	9,560,000 ,,

Das Steinsalz wird als Nebenprodukt in den Salzbergen von Tirol und Salzburg, (Hall, Hallein, Aussee, Ischl, Hallstadt), als Hauptprodukt in den Steinsalzwerken von

Wieliczka in Galizien	980,000 Ctr.
Bochnia ,, ,,	360,000 ,,
Kaczyka ,, ,,	30,000 ,,
der Marmarosch in Ungarn	800,000 ,,
Zlatina und Viszakna in Siebenbürgen	350,000 ,,

gewonnen. Das Sudsalz wird in

Gmunden	1,000,000 Ctr.
Hallein	250,000 ,,
Aussee	280,000 ,,
Hall	240,000 ,,

u. s. w. erzeugt. Das Seesalz [1]) wird in dem Staatswerke Stagno bei Ragusa und auf der Insel Pago in Dalmatien, an der Küste Illyriens bei Capodistria und Pirano und in einigen Privatwerken zu Triest gewonnen. Die Erzeugung des letzteren ist jedoch auf ein gewisses Quantum beschränkt, welches vom Staate eingelöst wird.

Von den übrigen europäischen Ländern beschränken wir uns darauf, das Wichtigste über die Salzproduktion mitzutheilen.

Frankreich producirte 1868

in den Seesalinen	8,030,000 Ctr.
,, ,, Laverien	11,250 ,,
an Stein- und Sudsalz	2,300,600 ,,
	10,341,850 Ctr.

1) Jahresbericht 1862 p. 217.

Das Seesalz producirten

5 Departements am Mittelmeere	2,859,304 Ctr
5 ,, ,, atlantischen Ocean und am Meerbusen von Biscaya	5,032,800 ,,
4 Departements am Canal	34,000 ,,
die Insel Corsica	2,400 ,,

Grossbritannien producirt durchschnittlich 32,400,000 Centner, eine Quantität, die grösser ist als die irgend eines europäischen Staates.

Der Grund dieser grossen Salzproduktion liegt keineswegs darin, dass England grössere Salzschätze besässe als andere europäische Staaten; der Salzreichthum Oesterreichs, des Zollvereins, Spaniens überragt den Englands beträchtlich. Auch die für den Welthandel so günstige Lage Englands ist es nicht allein, wodurch die Salzproduktion so sehr gefördert wird. Es ist die Befreiung von Monopolen und feudalen Verhältnissen, welche die freie Entwickelung der Industrie aller Art erlaubt; es sind die grossartigen und zweckmässigen Communicationsmittel mittelst der Canäle und Eisenbahnen; es ist endlich der niedrige Preis der Steinkohlen. Dazu kommt noch für die Grafschaft Cheshire die äusserst günstige Lage der grossen Salzwerke von Northwich, welches Liverpool fast als seinen Hafen für das Ausland betrachten kann, und nächstdem für den Handel mit den europäischen Staaten die bequeme Verbindung durch Canal- und Flussschifffahrt mit Hull. Diese den Absatz so überaus begünstigenden Verhältnisse haben aber auch veranlasst, dass Northwich sich fast in dem Besitz eines natürlichen Monopols der englischen Salzerzeugung befindet, so dass die meisten anderen Salinen des Königreichs nur dazu dienen, ihre nächste Umgebung mit Salz zu versorgen. Bei allem eigenen Reichthum an Kochsalz beziehen Grossbritannien und Irland noch etwa 200,000 Ctr. Kochsalz aus Portugal zum Einsalzen der Fische und des Fleisches. Ohne Zweifel wird diese Einfuhr aufhören, sobald Gewohnheit und Vorurtheil minder streng als jetzt ihr Recht üben werden.

Die Niederlande besitzen keine Salzquellen, sondern raffiniren fremdes Salz (Seesalz aus Portugal, Spanien und Frankreich, und Steinsalz aus England) mit Hülfe des Meerwassers, wobei sie den Salzgehalt des Meerwassers mit gewinnen. Das raffinirte holländische Seesalz (*salt upon salt*) steht in dem Rufe vorzüglicher Güte; beim Einsalzen der Heringe soll es durch kein anderes Salz ersetzt werden können, und man ist der Ansicht, dass die vorzügliche Beschaffenheit der holländischen Heringe wesentlich dem raffinirten Seesalze zugeschrieben werden müsse. Man stellt 600,000 Ctr. raffinirtes Salz dar, wovon gegen 180,000 Ctr. ins Ausland gehen.

Auch Belgien raffinirt nur fremdes Salz. Die jährliche Einfuhr

beträgt 1,200,000 Ctr., wovon 80,000 Ctr. im raffinirten Zustande wieder ausgeführt werden.

Die Grösse der Salzproduktion in Italien war 1867 ungefähr folgende:

	Seesalz.	Sudsalz.	Steinsalz.	Summa.
Distrikt Mailand	—	28,000	—	28,000 Ctr.
,, Venedig	267,000	—	—	267,000 ,,
,, Florenz	32,000	200,000	—	232,000 ,,
,, Ancona	300,000	—	—	300,000 ,,
,, Neapel	405,000	—	132,000	537,000 ,,
,, Caltanissetta	2,500,000	—	11,000	2,511,000 ,,
,, Cagliari	3,850,000	—	—	3,850,000 ,,
	7,354,000	228,000	143,000	7,725,000 Ctr.

und im Jahre 1858

	Sudsalz.	Steinsalz.	Meersalz.	Summa.
Sardinien	20,000	—	950,000	970,000 Ctr.
Parma	64,000	—	—	64,000 ,,
Kirchenstaat	—	—	610,000	610,000 ,,
Toscana	140,000	—	54,000	194,000 ,,
Neapel und Sicilien	—	400,000	2,700,000	3,100,000 ,,
	224,000	400,000	4,314,000	4,938,000 Ctr.

Portugal producirt 6 Millionen Centner. Diese Produktion wird in nassen Jahren nicht erreicht, in trocknen Jahren aber überschritten. Die Grösse der Salzproduktion in Spanien wird nach allgemeinen Schätzungen etwa zu 7,8—8 Millionen Centner angenommen, von welchen 4 $^{1}/_{2}$ Millionen Centner zur Ausfuhr (nach Westindien, Südamerika, der Westküste Afrika's und den Philippinen) gelangen.

Im russischen Reiche ist nicht die Gewinnung des Salzes, sondern der Salzhandel ein der Krone vorbehaltenes Regal. Das auf den Privatsalzwerken erzeugte Salz wird entweder zu einem bestimmten Preise an die Kronsalzmagazine abgeliefert oder die Besitzer dieser Salinen bezahlen eine bestimmte Abgabe für jedes Pud Siedesalz, wobei ausserdem die Salzmenge, deren jährliche Gewinnung nachgelassen worden ist, für eine Reihe von Jahren festgestellt ist. Die Grösse der Salzproduktion kann in folgender Art angenommen werden:

Sudsalz	6,291,061 Pud,	
Steinsalz	792,000 ,,	
Meersalz	12,212,500 ,,	
Steppensalz	2,620,000 ,,	
	21,915,561 Pud	= 8,766,224 Ctr.

Nach anderen Angaben soll 1862 die Gesammtproduktion an Salz in Russland 18,320,000 Ctr. betragen haben.

Schweden bezieht aus England, Frankreich, Spanien und Portugal 560,000 Centner, Norwegen etwa 1 Million Centner; die einzige norwegische Saline Walloe, welche Meerwasser durch Gradirung

concentrirt und die zuletzt gefallene Soole durch Steinsalz anreichert, ehe sie zur Versiedung kommt, producirt 65,000 Ctr. Salz. Dänemark führt 400,000 Ctr. fremdes Salz ein.

Die Schweiz wird zum Theil von dem Zollverein (Bayern, Württemberg und Baden), Oesterreich und Frankreich mit Salz versorgt. Der Bedarf ist etwa (1869) 660 bis 670,000 Ctr. Davon liefern die aargauischen Salinen

Rheinfelden, Kyburg und Kaiseraugst	280,000 Ctr.
Schweizerhall	250,000 ,,
Total	530,000 Ctr.
Dazu ausländisches Salz	140,000 ,,
	670,000 Ctr.

Die Glaubersalzgewinnung.

§. 80.

Allgemeines und Vorkommen in der Natur.

Das Glaubersalz oder schwefelsaure Natron (sulfate de soude, *sulfate of soda*), auch schlechtweg mit dem Namen Sulfat bezeichnet, hat im wasserfreien Zustande die Formel NaO, SO_3, im krystallisirten die Formel $NaO, SO_3 + 10 HO$ oder $\left.\begin{matrix} S''\Theta_2 \\ Na_2 \end{matrix}\right\} 10 H_2\Theta$ und besteht in 100 Theilen aus

	Wasserfrei	Krystallisirt
Natron	43,6	19,3
Schwefelsäure	56,4	24,7
Wasser	—	56

Es findet sich ausser in Quellen und Mineralwässern (z. B. in den von Carlsbad und Püllna) im Gyps des Keuper, in Klüften von verwittertem Glimmerschiefer zu Riedt bei Amstäg in der Schweiz, im Thongyps und in Steinsalzlagern (so zu Hall in Tyrol und im Dürrenberge zu Hallein, an letzterem Orte in und unmittelbar neben Steinsalz), als Efflorescenz aus Mergel, aus dem Boden (wie z. B. in den kaspischen und sibirischen Steppen), in der Nähe gewisser Seen [1]) und Moräste in Ungarn und Südamerika, ferner als Thenardit (NaO, SO_3) zu Salinas d'Espartinas unweit Madrid und als Brongniartin (oder Glauberit; $NaO, SO_3 + CaO, SO_3$ mit 50,9 Procent Natronsulfat), im Steinsalze und Salzthone zu Berchtesgaden, zu Vic in Lothringen, zu Villarubia in Spanien etc. Das Vorkommen des Natronsulfates als Blödit und Löweit ($NaO, SO_3 + MgO, SO_3 + n HO$) hat nur mineralogisches Interesse. Wichtig dagegen ist das Auffinden von sehr bedeu-

1) Vergl. Hausmann, Handbuch der Mineralogie, 1847 Bd. II p. 1138; G. Bischof, Lehrbuch der physik. u. chem. Geologie, 2. Aufl. 1864 Bd. II p. 200; Darwin, Naturwissenschaftl. Reisen, deutsch von Dieffenbach, Bd. I p. 74; Abich, Journ. f. prakt. Chemie XXXVIII p. 4.

tenden Lagern von Glaubersalz in Spanien z. B. im Ebrothale bei Alcanadra und Andosilla, wo man die Lager ausbeutet.

§. 81.

Darstellung des Glaubersalzes.

Die Darstellung des Glaubersalzes im Grossen kann geschehen

1) aus den Mutterlaugen der Salinen und von der Verarbeitung des Meerwassers, aus gewissen Abfällen der Salinen und der Asche der Seealgen (Kelp und Varech);

2) aus dem in der Natur vorkommenden Magnesiasulfat, insbesondere dem Kieserit Stassfurt's;

3) aus Kochsalz und Schwefelsäure;

4) aus Natronsalpeter und Schwefelsäure;

5) als Nebenprodukt bei zahlreichen technischen und metallurgischen Arbeiten.

1. Glaubersalz aus Mutterlaugen, Salinenabfällen und der Seealgenasche.

Diese Methode der Glaubersalzgewinnung fällt im Princip in den meisten Fällen mit der 2. Methode (Zersetzen des Magnesiasulfates durch Kochsalz) zusammen. Aus der Mutterlauge der Salinen und von der Verarbeitung des Meerwassers werden grosse Mengen von Sulfat gewonnen. Wie Seite 23 angegeben, liefert ein Kubikmeter Mutterlauge von 28° B. (entsprechend etwa 75 Kubikmeter Meerwasser) 40 Kilogr. wasserfreies Sulfat. Auch bei der Verarbeitung der Asche der Seealgen (Kelp oder Varech) wird (siehe Seite 47 beschrieben) Glaubersalz gewonnen.

Der Pfannenstein der Salinen (vergl. Seite 213), im wesentlichen aus einem Gemenge von Gyps und Glaubersalz bestehend, liefert hier und da durch Auslaugen und Krystallisiren der abgedampften Lauge, nicht unbeträchtliche Glaubersalzmengen. Diess ist z. B. der Fall in der Herrmann'schen Fabrik zu Schönebeck.

§. 82.

2. Glaubersalz aus natürlichem Magnesiasulfat, insbesondere dem Kieserit.

Scheele[1]) machte im Jahre 1787 die Beobachtung, dass wenn man Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und Kochsalz mischt und

1) Chem. Annal. 1787 Bd. I p. 455.

die Mischung bis mindestens 3° unter dem Gefrierpunkt abkühlt, Glaubersalz heraus krystallisirt und Chlormagnesium in der Mutterlauge zurückbleibt. Dieses äusserst wichtige Factum gab die Veranlassung zur Fabrikation von Glaubersalz überall dort, wo Kochsalz und Bittersalz gemeinschaftlich vorkommen, so in den Mutterlaugen der Salinen in Kissingen, Dürrenberg, Schönebeck, Rehme, Artern etc. etc. (auf diese Weise scheint das Glaubersalz jedoch schon vor dem Bekanntwerden der Scheele'schen Versuche dargestellt worden zu sein, so z. B. zu Friedrichshall bei Hildburghausen, von wo aus seit 1767 Glaubersalz zu medicinischen Zwecken unter dem Namen Friedrichssalz versendet wurde) und in der Mutterlauge von der Verarbeitung des Meerwassers im südlichen Frankreich[1]), wobei man zum Zwecke der Erzeugung niederer Temperatur die Carré'sche Eismaschine verwendet[2]).

Nachdem das Stassfurter Steinsalzlager (vergl. Seite 5) erschlossen und unter den Abraumsalzen der Kieserit ($MgO, SO_3 + HO$) aufgefunden worden war, dessen Menge nach F. Bischof[3]) in der 60 Meter mächtigen Abraumsalzschicht 17 Proc. beträgt, lag es nahe, aus den kieserithaltigen Steinsalzen und den Rückständen der Kalisalzfabriken in Stassfurt Glaubersalz darzustellen, was denn auch seit einigen Jahren ausgeführt wird. Die Ansichten über die Zukunft dieser Glaubersalzfabrikation sind getheilt. Während Prinz zu Schönaich-Carolath[4]) ihr das günstigste Prognosticon stellte, äussert sich F. Michels[5]) kühler und besonnener. Letzterer sagt in einer trefflichen Schilderung der Stassfurter Kaliindustrie: „Um sich über die Verhältnisse, unter denen am Mittelmeere die Gewinnung von Glaubersalz aus den Mutterlaugen des Salinenbetriebes mit Meerwasser geschieht, zu informiren und genauere Nachrichten über die bei Merle u. Comp. in Alais im Betriebe befindlichen Carré'schen Eismaschinen, deren Produkte auf der Londoner Ausstellung vom Jahre 1862 ausgestellt waren, einzuziehen, reisten im Winter des Jahres 1864/65 Dr. Grüneberg und Bergassessor Althans im Auftrage der preussischen Regierung nach Südfrankreich. Das Resultat der Reise war, dass die Carré'-

1) Vergl. Varrentrapp's Schilderung im Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung 1851; Berlin 1852 Bd. I p. 282.

2) Vergl. Balard's Beschreibung der Glaubersalzfabrikation auf den Salinen am Mittelmeer im Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1864 Tome III p. 376, ferner einen neueren Bericht desselben Chemikers vom 17. Mai 1865 im Bulletin de la société d'encouragement 1865 p. 567 und Jahresbericht 1865 p. 296.

3) F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, Halle 1864 (im Auszuge Jahresbericht 1864 p. 208).

4) Preussische Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1865 p. 1—12.

5) Jahresbericht 1865 p. 289.

schen Frostmaschinen, abgesehen von grossen Mängeln derselben, für die Stassfurter Verhältnisse zur Gewinnung von Glaubersalz durchaus nicht zu empfehlen wären, dass in Stassfurt lediglich die Winterkälte benutzt werden müsse. — Darauf hin wurde denn diese Fabrikation mit natürlicher Kälte im Winter 1864/65 von der Fabrik von Vorster & Grüneberg begonnen und bald auch in mehreren anderen Fabriken ausgeführt. Die Produktion betrug in dem sehr kalten und langen Winter des Jahres 1864/65 indess kaum 15,000 Ctr. krystallisirtes Glaubersalz und dürfte im Winter 1865/66 schwerlich trotz bedeutender Vorkehrungen verschiedener Fabriken 100,000 Ctr. krystallisirtes Glaubersalz erreichen. Es ist dies, wenn man erwägt, dass zu 1 Ctr. calcinirtem Glaubersalz circa $2^1/_2$ Ctr. dieses rohen und unreinen krystallisirten Glaubersalzes erforderlich sind, also obige 100,000 Centner etwa 40,000 Ctr. Sulfat entsprechen, ein nicht sehr bedeutendes Quantum. Dabei werden die Herstellungskosten eines Centners rohen Glaubersalzes etwa $7^1/_2$ Sgr. betragen, so dass ein Centner Sulfat auf circa 25—30 Sgr. zu stehen kommt, während die Darstellungskosten des aus Kochsalz mit Schwefelsäure fabricirten Glaubersalzes diese Höhe ebenfalls nicht überschreiten. Betrachtet man die Unsicherheit einer lediglich auf Temperaturverhältnisse basirten Industrie, die mehr das Wesen einer Ernte, als das einer Fabrikation trägt, so kann nur die Möglichkeit, einen unangenehmen Ballast, den die Rückstände durch ihre Massen geworden sind, los zu werden, den Fabrikanten bestimmen, diese Fabrikation zu betreiben. Die übertriebenen Erwartungen, die von manchen Seiten an diese Fabrikation geknüpft worden sind, werden sich in keiner Weise bewahrheiten." In Stassfurt hat die Fabrik von Ziervogel u. Comp. eine bedeutende Anlage der Glaubersalzfabrikation gewidmet. In dieser Fabrik wird im Sommer der Rückstand von der Carnallitverarbeitung (ein Gemenge von Steinsalz, Kieserit, Gyps und Thonschlamm) mit Wasser von Lufttemperatur extrahirt, die Lauge in grosse Reservoirs von 3000—4500 Kubikmeter Inhalt abgelassen und im Winter mittelst Centrifugalpumpen in grosse flache Gefässe aus Holz oder Stein gepumpt und der Frostkälte ausgesetzt. Mittelst dieser Einrichtung gelingt es in einer Frostnacht 1500—2000 Ctr. rohes Glaubersalz zu erhalten [1]).

Durch Glühen von Bittersalz (mit 7 Aeq. Wasser) mit Kochsalz lässt sich nach Ramon de Luna [2]) Glaubersalz darstellen, eben so durch Behandeln eines Gemenges von Kieserit mit Kochsalz mit überhitzten Wasserdämpfen und Kochen der Lösung, wie es von Clemm [3])

1) F. Michels, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1868 XII p. 324.

2) Compt. rend. XLI p. 95; Jahresbericht 1855 p. 59.

3) Bullet. de la société chim. 1864 I p. 297; Jahresbericht 1864 p. 256.

ausgeführt worden sein soll. Letzteres Verfahren gründet sich auf die von Balard nachgewiesene Bildung eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Natron mit schwefelsaurer Magnesia, aus dessen Lösung beim Abdampfen sich wasserfreies Glaubersalz niederschlägt. Nach F. Michels[1]) giebt das Clemm'sche Verfahren im Grossen kein günstiges Resultat, indem das auf solche Weise erhaltene Sulfat dem in den Sodafabriken aus Kochsalz und Schwefelsäure erhaltenen gegenüber zu theuer ausfällt.

§. 83.

3. Glaubersalz aus Kochsalz und Schwefelsäure[2]).

Glauber beschrieb 1658 in seiner Schrift „*de natura salium*" das Salz, welches beim Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure zurückbleibt und das später den Namen Glaubersalz oder Sulfat erhielt. Es wird entweder direct dargestellt oder behufs der Verwerthung von bereits benutzter Schwefelsäure gewonnen, so z. B. bei der Reinigung des Solaröles[3]). Eben so könnte die bei der Fabrikation des Nitrobenzols fallende Abgangssäure (deren Menge sich in manchen Anilinfabriken auf mehr als 10,000 Ctr. jährlich belaufen mag) zur Sulfatbereitung Verwendung finden, während sie gegenwärtig meist zur Fabrikation von Superphosphat, von Eisenvitriol, von Wichse u. dgl. dient.

Die zur directen Darstellung des Sulfates aus Kochsalz und Schwefelsäure dienenden Apparate haben im Laufe der letzten zwanzig Jahre wesentliche Veränderungen erlitten. Bis zum Jahre 1850 sah man in vielen Fabriken hierzu noch grosse Glasretorten verwendet, welche in mit Sandkapellen versehenen Galeerenöfen bis zum Rothglühen erhitzt und sodann zerschlagen wurden, um das in Form eines festen Kuchens auftretende Sulfat zu gewinnen. Nur der Umstand, dass wie in der Fikentscher'schen Fabrik in Zwickau, häufig mit der chemischen Fabrik eine Glashütte verbunden war, in welcher die zu Grunde gegangenen Retorten regenerirt wurden, gestattete die Anwendung eines sonst irrationell erscheinenden Verfahrens.

Später bediente man sich zu gleichzeitiger Gewinnung von Sulfat

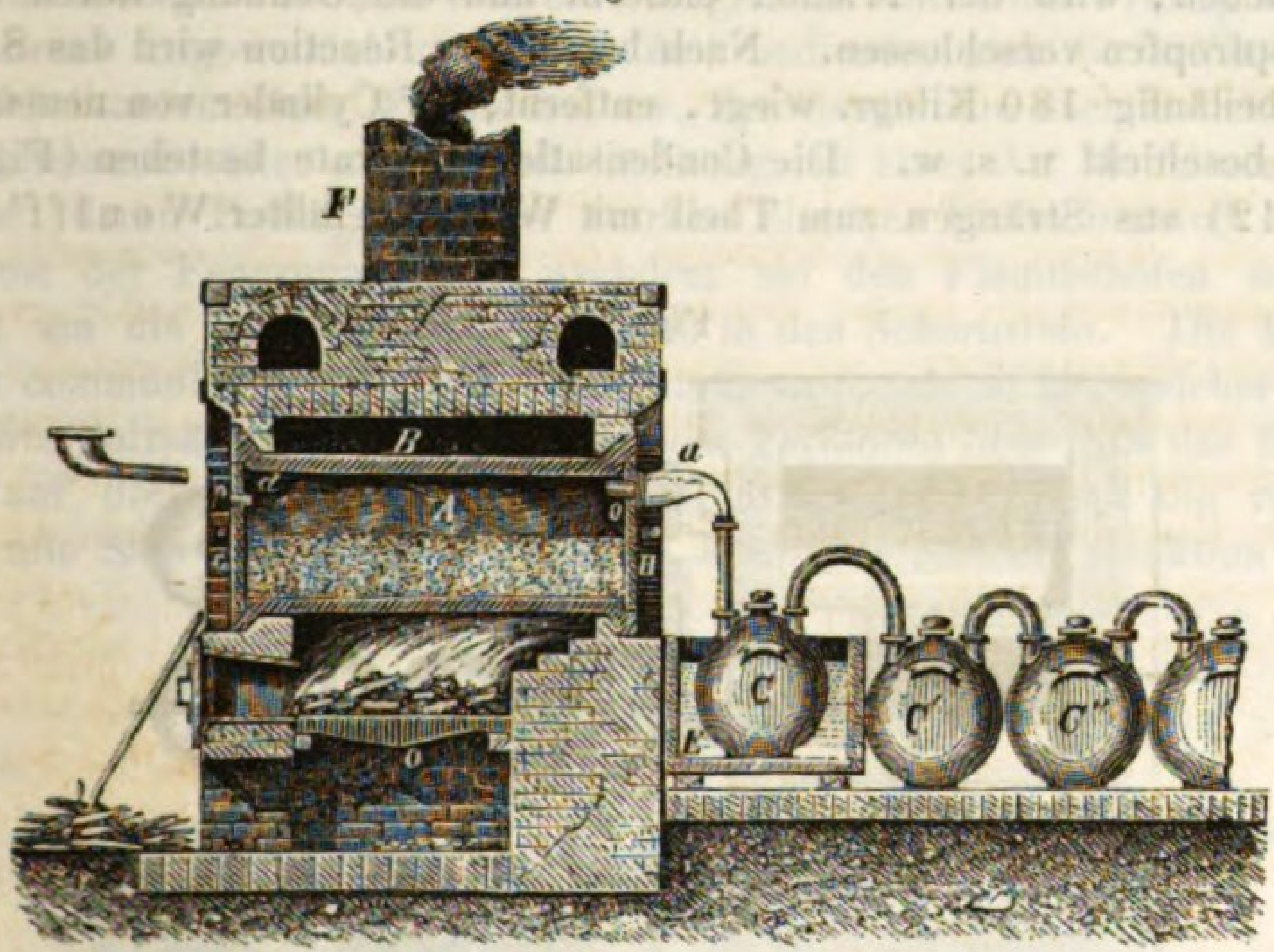
1) Jahresbericht 1865 p. 288.

2) Literatur: C. Schrader, Jahresbericht 1863 p. 248; Schubarth, Jahresbericht 1857 p. 90; R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation, Leipzig 1866 p. 24; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 17—33 (Monit. scientif. 1863 p. 445; Jahresbericht 1863 p. 213); Chandelon, Jahresbericht 1863 p. 260; E. Kopp, Jahresbericht 1866 p. 134 und 175.

3) Vgl. die Arbeiten von Perutz, Jahresbericht 1862 p. 676 u. Breitenlohner, Jahresbericht 1865 p. 715.

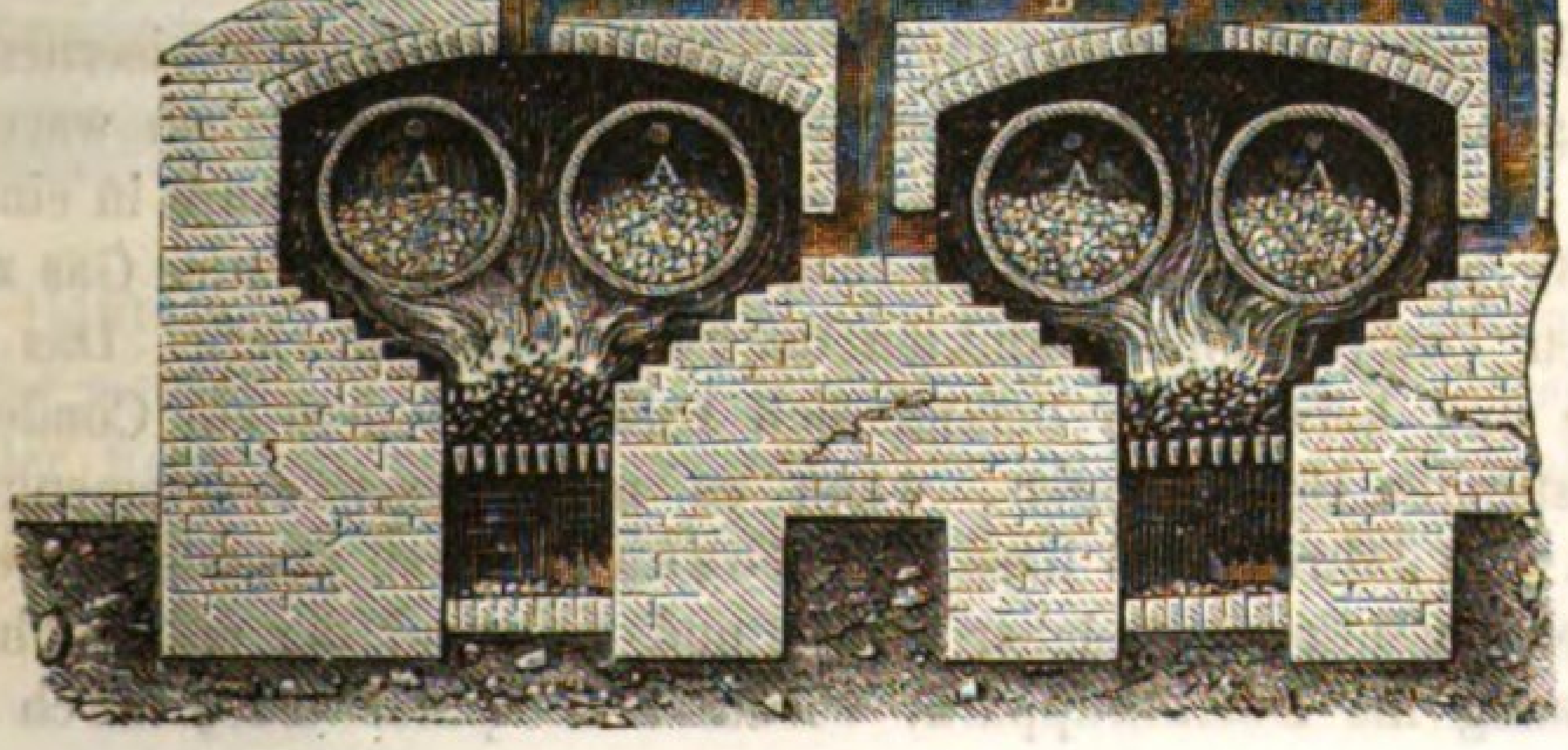
und von Salzsäure des (Fig. 40, 41 u. 42 in zwei Durchschnitten und im Aufrisse) abgebildeten Apparates. Derselbe besteht aus mehreren neben einander liegenden gusseisernen cylindrischen Gefässen von 1,7 Meter Länge und 0,70 M. Durchmesser. Die Wanddicke der Cylinder beträgt 3 Cent. Die Cylinder sind an beiden Enden offen und werden mit gusseisernen Deckeln (ähnlich wie die Gasretorten) verschlossen, welche mit Hülfe von Thonkitt aufgelegt werden. In dem vordern Deckel befindet sich eine Oeffnung *o* zum Abführen der chlorwasserstoffsauren Dämpfe. In

Fig. 40.



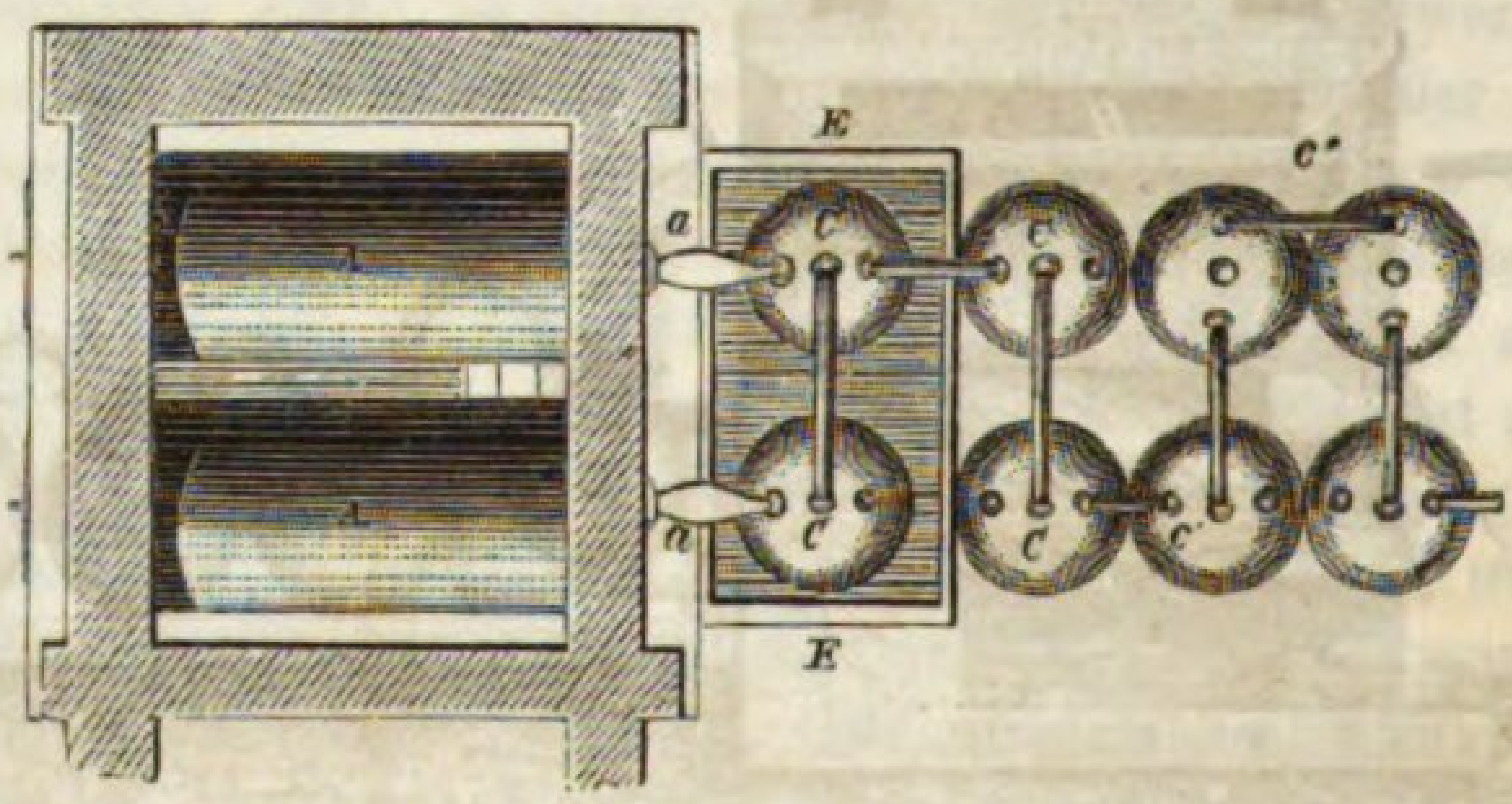
dieser Oeffnung liegt eine Allonge *a* aus Steinzeug oder Blei, welche die Dämpfe in den Verdichtungsapparat leitet. Der hintere Deckel hat

Fig. 41.



gleichfalls eine Oeffnung *d*, in welcher ein Bleitrichter sich befindet. Die Disposition des Apparates ist der Art, dass die Flamme der Feuerung *O* erst um die Cylinder — von denen gewöhnlich zwei Paar (Fig. 41) in einem Ofen liegen — herum und dann erst in den Schornstein *F* geht. Der Ofen ist durch ein flaches Gewölbe *B* geschlossen. Soll die Arbeit beginnen, so giebt man jedem Cylinder 150 Kilogr. Steinsalz, das man in dem Cylinder gleichmässig ausbreitet, lutirt den Deckel auf und giebt durch den Bleitrichter die zur Zersetzung des Salzes erforderliche Menge Schwefelsäure von 66° B. auf. Nachdem dies geschehen, wird der Trichter entfernt und die Oeffnung durch einen Thonpfropfen verschlossen. Nach beendigter Reaction wird das Sulfat, das beiläufig 180 Kilogr. wiegt, entfernt, der Cylinder von neuem mit Salz beschickt u. s. w. Die Condensationsapparate bestehen (Fig. 40 und 42) aus Strängen zum Theil mit Wasser gefüllter Woulff'scher

Fig. 42.



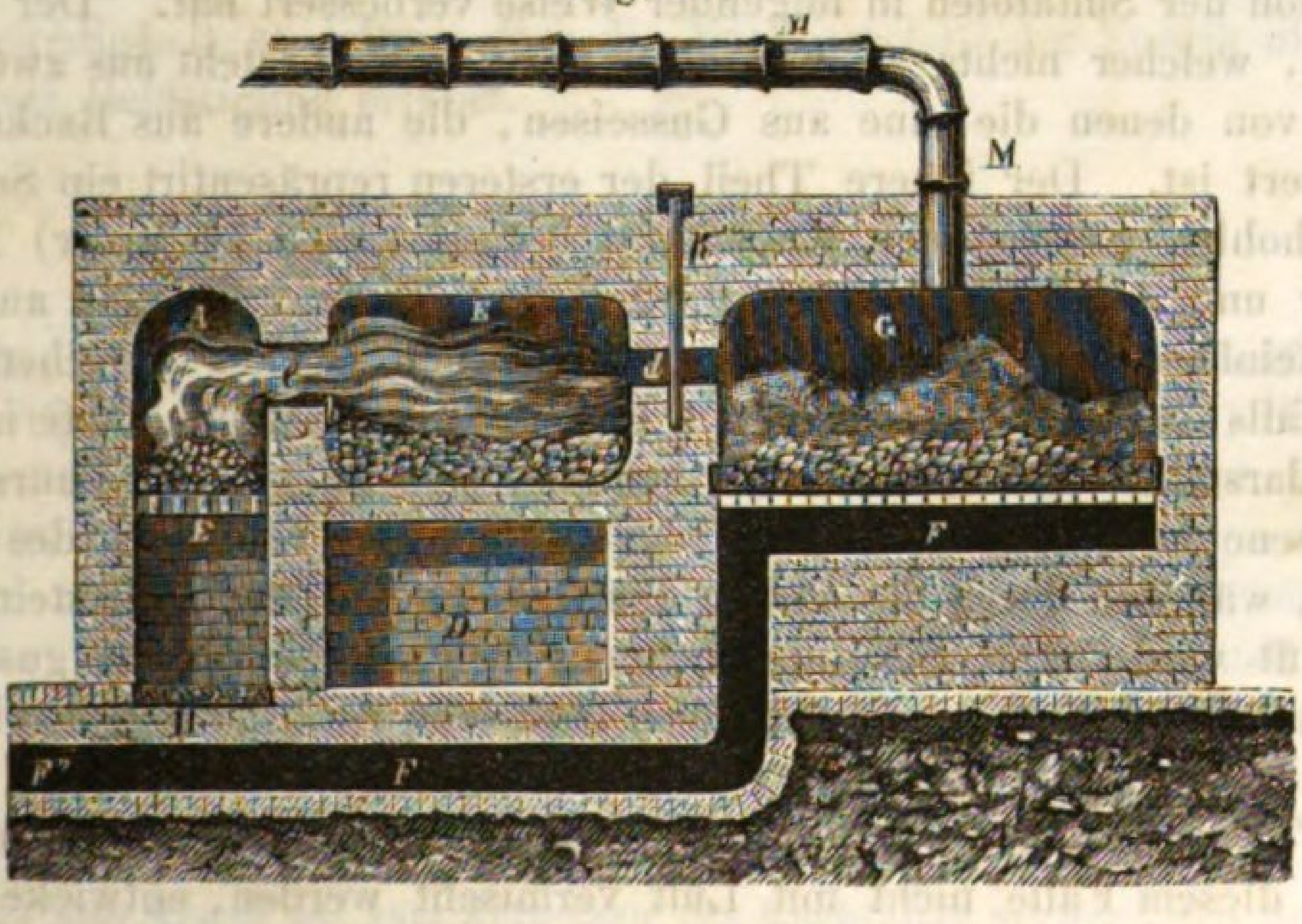
Flaschen, von denen das erste Paar häufig durch den Kühlapparat *EE* mit kaltem Wasser gekühlt wird. Zur Condensation der letzten Antheile des salzsauren Gases wendet man Regenkammern oder Koksthürme an.

§. 84.

Gegenwärtig sind die zur Sulfatbereitung dienenden eisernen Cylinder allgemein durch die Sulfatöfen ersetzt. Anfänglich waren diese Oefen offene Flammenöfen, in welchen die Schwefelsäure in einer oder zwei Bleipfannen in der Weise reagirte, dass das salzsaure Gas zugleich mit den Verbrennungsprodukten der Steinkohle entwich. Das so verdünnte und heisse Gas befand sich somit unter dem zur Condensation ungünstigsten Bedingungen, wenn es mit Wasser zusammengebracht wurde. Im Jahre 1836 liess sich Gossage einen geschlossenen Flammenofen patentiren, welcher zuerst und während der ersten Phase der Zersetzung als Destillirapparat wirkte und später erst, durch directe

Feuerung erhitzt, als offener Ofen fungirte, um die Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat zu vollenden. Durch Combination dieses Ofens mit den Condensatoren gelang es in der ersten Phase eine concentrirte, zur Chlorkalkfabrikation geeignete Säure, und in der zweiten Phase der Zersetzung eine schwache Säure zu erhalten. Dieser Ofen wurde im Jahre 1839 durch Gamble wesentlich verbessert; wenigstens scheint der Genannte der erste gewesen zu sein, welcher die beiden Phasen der Zersetzung in zwei verschiedenen Abtheilungen des Ofens *G* und *E* (Fig. 43) vor sich gehen liess. Die vorher üblichen Bleipfannen wurden durch eiserne Schalen ersetzt. Allgemein wurde das Princip dieses Verfahrens angewendet und lange Zeit bedienten sich die Sulfat- und Sodafabrikanten eines Flammenofens, der durch eine nach Belieben zu verschliessende oder zu öffnende Oeffnung mit einer Art Muffel communicirte, deren Boden aus einer starken eisernen Platte bestand. Die Flamme der Feuerung ging, nachdem sie den Flammenofen erhitzt hatte, um die Muffel herum und dann in den Schornstein. Die Muffel selbst communicirte mit einem Verdichtungsapparate *MM'*, welcher concentrirte Salzsäure lieferte. Nach diesem Verfahren liess man das Kochsalz auf die gusseiserne Sohle der Platte *G* fallen und die vorher erwärmte Säure darüber fliessen. Es fand eine lebhafte Reaktion statt

Fig. 43.



und die Hälfte oder fast $^2/_3$ der Salzsäure entwichen und konnten leicht verdichtet werden, da die sauern Dämpfe nicht mit den Verbrennungsgasen der Feuerung gemengt waren. Das so erhaltene Produkt war ein Gemenge von zweifach schwefelsaurem Natron und Kochsalz:

$$2\,NaCl + 2\,SO_3,\,HO = (SO_3,\,HO + NaO,\,SO_3) + NaCl + HCl$$

oder

$$2\,NaCl + \left.\begin{matrix}S''\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}S''\Theta_2\\ Na\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + NaCl + HCl$$

und wurde dann in den Flammenofen E gekrückt, während die Muffel eine neue Ladung von Salz und Schwefelsäure empfing. In dem Flammenofen, dessen Temperatur weit höher war, als die der Muffel, ging das Gemenge von Kochsalz und Bisulfat in Salzsäure und neutrales Sulfat über:

$$(SO_3, HO + NaO, SO_3) + NaCl = 2\,NaO, SO_3 + HCl \text{ oder}$$

$$\left.\begin{matrix}S''\Theta_2\\ Na\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + NaCl = \left.\begin{matrix}S''\Theta_2\\ Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + HCl$$

Die hierbei sich entwickelnde Salzsäure war aber nur schwer zu condensiren, weil sie mit Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas gemengt war. Trotz des Condensationsthurmes entwich ein Theil der Salzsäure in die Luft und es bedurfte sehr complicirter Apparate und besonderer Vorsichtsmaassregeln, um bei der Anwendung der eben beschriebenen Sulfatöfen eine genügende Condensation zu erzielen.

Alle diese Uebelstände sind verschwunden, seitdem man die Construktion der Sulfatöfen in folgender Weise verbessert hat. Der neue Ofen, welcher nichts zu wünschen übrig lässt, besteht aus zwei Muffeln, von denen die eine aus Gusseisen, die andere aus Backsteinen gemauert ist. Der innere Theil der ersteren repräsentirt ein Segment einer hohlen gusseisernen Kugel von 9 Fuss (= 2,74 Meter) Durchmesser und 1 Fuss 9 Zoll (= 0,52 Meter) Tiefe. Er steht auf einer Backsteinlage und ist mit einem gusseisernen Deckel versehen, der gleichfalls ein Kugelsegment von 1 Fuss (= 0,30 Meter) Tiefe im Centrum darstellt. In dem Deckel befinden sich zwei durch Thüren verschlossene Oeffnungen; die eine davon dient zum Eintragen des Kochsalzes, während durch die andere das Gemenge in die Backsteinmuffel geschafft wird. Die Feuerung befindet sich seitlich von der gusseisernen Muffel und die Flamme derselben lässt man zunächst auf den Deckel wirken, dann auf die Schale. Die erforderliche Wärme wird somit durch Transmission der Substanzen in der Muffel gegeben, und die Gase, die in diesem Falle nicht mit Luft vermischt werden, entwickeln sich bei einer verhältnissmässig nicht hohen Temperatur. Die Backsteinmuffel liegt neben der eisernen Muffel und stellt eine Kammer von etwa 30 Fuss Länge (9,14 Meter) und 9 Fuss Breite (2,74 Meter) dar; unter der aus Backsteinen gemauerten Sohle befindet sich eine Reihe von Zügen; ihr oberer Theil besteht aus einem dünnen Gewölbe von Backsteinen, welches ein zweites Backsteingewölbe trägt; in dem Raume zwischen beiden circulirt die Flamme. An einer der beiden Sei-

ten der Backsteinmuffel befindet sich die Feuerung, deren Flamme zunächst in dem Raume zwischen den beiden Gewölben circulirt und dann durch die Züge geht, die unter der Sohle liegen. Auf diese Weise geht die Wärme durch das Mauerwerk der Wölbung und der Sohle auf das Gemenge von Bisulfat und Kochsalz in der Muffel über.

Will man mit diesem Apparat arbeiten, so bringt man $^1/_2$ Tonne Kochsalz in die vorgewärmte eiserne Muffel und darauf die erforderliche Menge Schwefelsäure (von 1,7 spec. Gew.)[1]). Die Masse wird von Zeit zu Zeit durchgekrückt. Sie verdickt sich allmählich und nach $1^1/_2$ Stunde etwa (nachdem $^2/_3$ der Salzsäure entwichen sind) ist sie so consistent geworden, dass sie durch den Communikationskanal in die Backsteinmuffel geschafft werden kann, welche auf lebhafter Rothglühhitze erhalten wird, damit das salzsaure Gas vollständig entweiche. Will man während dieser Phase der Operation eine concentrirte Säure erhalten, so kühlt man das Gas vor seinem Eintritt in den Condensator ab; diese Vorsichtsmaassregel ist aber überflüssig, wenn man schwache Säure darzustellen beabsichtigt. Es ist eine Einrichtung zur Unterbrechung der Communikation zwischen beiden Muffeln vorhanden, so dass die aus den beiden Muffeln entweichenden Gase getrennt aufgefangen werden können. Mittelst dieser Verbesserungen und zweckmässigen Condensatoren von hinlänglicher Capacität und mit der erforderlichen Menge Wasser gespeist, lässt sich die Fabrikation des Sulfates mit Leichtigkeit so leiten, dass die Nachbarschaft der Fabrik nicht die geringste Belästigung erfährt.

§. 85.

In England geschieht die directe Darstellung des Sulfates im grossartigsten Maassstabe. In 63 (grösseren und kleineren) Fabriken zersetzt man gegen 6000 Tonnen Kochsalz per Woche und jährlich 312,000 Tonnen (= 6,864,000 Ctr.). Die Glaubersalzproduktion beträgt mithin wöchentlich 7280 Tonnen und jährlich 378,560 Tonnen (= 7,328,320 Ctr.)[2]). Sie findet statt in 126 einfachen Sulfatöfen, von denen jeder eine Zersetzungsschale (*cuvette*) und einen Cal-

1) Die Menge der zum Zersetzen des Kochsalzes verwendeten Schwefelsäure wird so gewählt, dass 1 bis 3 Proc. Kochsalz unzersetzt bleiben. Man ist in diesem Falle sicher, ein völlig neutrales Sulfat zu erhalten. 100 Theile Kochsalz brauchen zur vollständigen Zersetzung:

95 Th. Schwefelsäure von 60° B. = 1,70 spec. Gew.
104 ,, ,, ,, 55° ,, = 1,62 ,, ,,

2) Von dieser Sulfatmenge beanspruchen 60—65 Proc. die Sodafabriken, während von dem Reste etwa $^2/_3$ in die Glasfabriken wandern.

cinirraum hat, und 31 Doppelöfen, wo auf eine Schale zwei Calcinirräume kommen. Die Totalsumme der Oefen und Schalen beträgt also 157, die der Calcinirräume 188. Von letzteren sind 112 Muffelöfen, in welchen das salzsaure Gas isolirt bleibt, und 76 Flammenöfen, aus denen die Salzsäure mit den Feuergasen gemengt entweicht. Die Grössenverhältnisse der (fast durchweg gusseisernen) Zersetzungsschalen sind äusserst verschieden und folglich auch die der Oefen und Calcinirräume. Dieselben Schwankungen bemerkt man bezüglich des Gewichts des auf einmal zersetzten Kochsalzes, der Anzahl der Chargen innerhalb 24 Stunden und der Dauer der Operationen. Es kommt daher nicht selten vor, dass Fabriken weniger Schalen aber von grossen Dimensionen anwenden, und demnach in derselben Zeit ein grösseres Quantum Salz zersetzen, als andere Fabriken, die mit einer grösseren Anzahl, aber kleineren Schalen arbeiten. Bei Tennant in Glasgow z. B. werden 404 Tonnen Salz wöchentlich in 18 einfachen Muffelöfen zersetzt. Jede der 14 Schalen wird mit 300 Kilogr. Salz beschickt und jede Operation währt eine halbe Stunde. In 24 Stunden finden 16 Chargen statt und die Fabrik zersetzt in einem Tage (von 24 Stunden) 67,200 Kilogr. Salz. Bei Hutchinson zu Widnes werden 340 Tonnen wöchentlich in 5 Flammenöfen zersetzt. Jede Schale wird mit 500 Kilogr. Salz beschickt, jede Operation dauert eine Stunde. Bei 24 Chargen per Ofen werden täglich 60,000 Kilogr. Salz zersetzt. In einer anderen Fabrik, in welcher die grössten Schalen angewendet werden, zersetzt man wöchentlich 150 Tonnen Salz in 4 einfachen Oefen, von denen 3 Muffelöfen sind. Jede der vier Schalen enthält 725 Kilogr. Salz, jede Operation dauert 3 Stunden. Jeder Ofen erhält 8 Chargen und die Fabrik zersetzt täglich 23,200 Kilogr. Salz u. s. w.

Was die englischen Sulfatöfen besonders auszeichnet, ist die Schnelligkeit der Arbeit, wozu besonders die Zersetzungsschale beiträgt. Meist findet man bei letzterer folgende Dimensionen: Durchmesser 3,03 Meter, Tiefe 0,05 Meter Dicke, der gusseisernen Wände 11,5 — 12 Centim. Der Theil der nicht mit Mauerwerk bedeckten Schale, welcher direct dem Feuer ausgesetzt ist, hat einen Durchmesser von 2,50 bis 2,65 Meter. Für die Schalen wählt man festes und zähes Gusseisen aus, welches den Säuren kräftig Widerstand leistet und dem Reissen in Folge von Temperaturänderungen nicht unterworfen ist. Der Ofen ist übrigens so gebaut, dass die letzteren möglichst wenig hervortreten. Auch während der Arbeit sucht man einer zu starken Abkühlung der Schale dadurch vorzubeugen, dass man das Salz nur im getrockneten und stark erhitzten Zustande einträgt und die Schale nie gänzlich leer vom Sulfat macht, wenn man letzteres in den Calcinirraum krückt. Eine 1 — 2 Centim. dicke Sulfatkruste verhindert nicht nur die plötzliche Abkühlung der Schale, sondern schützt auch die letztere vor der Einwirkung der Säure. Da die Schalen stark erhitzt sind, so

ist die Entwickelung des salzsauren Gases besonders beim erstmaligen Umrühren des Gemisches von Salz und Schwefelsäure, so mächtig, dass die Masse überzusteigen droht und der Arbeiter oft genöthigt ist zur Dämpfung der Gasentwickelung 1 oder 3 Löffel voll Oel zuzusetzen. 100 Th. Salz können, wenn man der unreinen Beschaffenheit und dem Wassergehalt des Salzes Rechnung trägt, 58 Th. Chlorwasserstoff liefern, von diesem werden 70 Proc. in der Schale und 30 Proc. im Calcinirraum ausgetrieben.

Wie aus dem Vorstehenden folgt, können die englischen Sulfatöfen viererlei verschiedene Einrichtungen haben, nämlich

a) eine Zersetzungsschale und einen Calcinirraum, letzterer ist
 α) Muffelofen oder
 β) Flammenofen;

b) eine Zersetzungsschale und zwei Calcinirräume, letztere sind wiederum
 α) Muffelöfen oder
 β) Flammenöfen.

Die erste und die vierte dieser vier Construktionen scheinen die rationellsten zu sein. Bildet ein Flammenofen den Calcinirraum und vollendet man die Umwandlung des Salzes in Sulfat direct durch die Flamme der Feuerung, so ist es leicht, den Calcinirraum so einzurichten, dass die Arbeit darin in derselben Zeit beendigt sei, wie in der Schale. Da das salzsaure Gas durch die Feuergase mechanisch mit fortgerissen wird und die Erhitzung des Sulfates direct geschieht, so ist es leicht, die Temperatur so weit zu steigern, dass das Bisulfat auf das noch vorhandene Kochsalz einwirkt und fast neutrales Sulfat bildet. Die Engländer sparen übrigens die Schwefelsäure nicht und wenden lieber einige Procent davon im Ueberschusse an.

Ist der Sulfatofen mit einer Muffel versehen, so ist es anzuempfehlen, auf eine Schale zwei Calcinirräume zu rechnen, da die Muffel langsamer arbeitet als der Flammenofen. Die Wärme muss durch die Backsteinschicht dringen, aus welcher die Muffel besteht, das Gewölbe erhitzt das Sulfat nur durch Strahlung; dieses Salz kommt nie in directe Berührung mit der Flamme und es ist kein bis zum Rothglühen erhitzter Gasstrom vorhanden, welcher die salzsauren Dämpfe mit fortzureissen trachtete, denn die Muffel ist eine Art Retorte, aus welcher die Gase nur in Folge des inneren Druckes oder der Aspiration durch die Condensationsapparate zu entweichen veranlasst sind. Dazu kommt noch der für den Arbeiter wichtige Umstand, dass der Flammenofen durch die Herdflamme immer hell erleuchtet ist, während die Muffel, sei sie auch noch so stark erhitzt, im Moment des Eintragens des Sulfats aus der Schale stark abgekühlt wird. Im Innern der Muffel ist es finster und

der Arbeiter sieht nichts; es vergeht aber immer einige Zeit, ehe die Wände bis zum Rothglühen erhitzt sind und das Innere des Ofens hell erleuchten. Aber zum Umrühren des Sulfates, zum Zerdrücken der Klumpen, zum Erneuen der Oberfläche ist es unerlässlich, dass der Arbeiter klar sehe. Aus diesen Gründen ist es erklärlich, dass die Muffel langsamer arbeitet als der Flammenofen; mithin erscheint es rationell, wenn die Einrichtung der Art ist, dass die Schale zwei Operationen durchmacht, während jede der beiden Calcinirmuffeln, die von der Schale beschickt werden, nur eine beendigt.

§. 86.

Was die Fabrikationskosten des Sulfates betrifft, so berechnet E. Kopp (1866) dieselben im Durchschnitt in England für 100 Kilogr. auf 7 Frcs. 80 Cent., wobei eine gusseiserne Schale und ein Flammenofen vorausgesetzt und für die verwerthete Salzsäure nichts in Abzug gebracht ist. Chandelon (1864) giebt für die Kosten in England und in Belgien folgende vergleichende Zusammenstellung:

I. Englische Fabrikation: 1000 Kilogr. (= 10 Ctr.) Sulfat.

A.	531,5 Kilogr.	Schwefelkies (mit 46 Proc. Schwefel) zu 43 Fr. 10 Ct. die Tonne	22 Fr. 91 Ct.
	$30^1/_3$,,	Natronsalpeter zu 344 Fr. 82 Ct. die Tonne	10 ,, 47 ,,
	875,5 ,,	Kochsalz zu 8 Fr. 93 Ct. die Tonne	7 ,, 82 ,,
	575 ,,	Steinkohle zu 5 Fr. die Tonne	2 ,, 87 ,,
		Arbeitslohn	8 ,, — ,,
			52 Fr. 07 Ct.
		Unterhaltung des Materiales 4 Fr. 93 Ct.; Allgemeine Unkosten 6 ,, 16 ,,	11 ,, 09 ,,
			63 Fr. 16 Ct.
B.	582 Kilogr.	Schwefelkies (mit 46 Proc. Schwefel) zu 43 Fr. 10 Ct. die Tonne	25 Fr. 08 Ct.
	33,5 ,,	Natronsalpeter zu 344 Fr. 82 Ct. die Tonne	10 ,, 47 ,,
	875,5 ,,	Kochsalz zu 8 Fr. 93 Ct. die Tonne	7 ,, 82 ,,
	200 ,,	Koks à 13 Fr. 55 Ct. die Tonne	2 ,, 71 ,,
	325 ,,	Steinkohle à 4 Fr. 93 Ct. die Tonne	1 ,, 60 ,,
		Arbeitslohn	8 ,, — ,,
			55 Fr. 68 Ct.
		Unterhaltung des Materiales 4 Fr. 93 Ct.; Allgemeine Unkosten 6 ,, 57 ,,	11 ,, 50 ,,
			67 Fr. 18 Ct.

II. Belgische Fabrikation: 1000 Kilogr. (= 10 Ctr.) Sulfat.

C. 894,5 Kilogr.	Schwefelkies à 27 Fr. 80 Ct. 24 Fr. 87 Ct.	} 25 Fr. 67 Ct.	
	Thon zum Kneten der Kiese die Tonne — ,, 80 ,,		
33,5 Kilogr.	Natronsalpeter à 412 Fr. 50 Ct. die Tonne	13 ,,	81 ,,
44,5 ,,	Schwefelsäure à 65 Fr. die Tonne	2 ,,	89 ,,
846 ,,	Kochsalz à 32 Fr. 50 Ct. die Tonne	27 ,,	50 ,,
1318 ,,	Steinkohle à 9 Fr. 65 Ct. die Tonne	12 ,,	72 ,,
	Arbeitslohn	15 ,,	25 ,,
	Beleuchtung	— ,,	37 ,,
		98 Fr.	21 Ct.
	Unterhaltung des Materials 6 Fr. 02 Ct.	} 11 ,,	94 ,,
	Allgemeine Unkosten 5 ,, 92 ,,		
		110 Fr.	15 Ct.
Davon geht ab der Werth des durch den Natronsalpeter gelieferten Sulfates		3 ,,	89 ,,
	Mithin kommen 1000 Kilogr. zu stehen auf	106 Fr.	26 Ct.

D. 912 Kilogr.	Schwefelkies (mit 36 Proc. Schwefel) à 35 Fr. die Tonne	31 Fr.	92 Ct.
20 ,,	Natronsalpeter à 345 Fr. 58 Ct. die Tonne	10 ,,	02 ,,
900 ,,	Kochsalz à 35 Fr. die Tonne	31 ,,	50 ,,
1153 ,,	Steinkohle à 8 Fr. 70 Ct. die Tonne	10 ,,	02 ,,
	Arbeitslohn	12 ,,	90 ,,
	Beleuchtung	— ,,	35 ,,
		96 Fr.	71 Ct.

Die mittlere **Zusammensetzung** des belgischen und englischen Sulfates ist folgende:

	Kessel aus Gusseisen (Englisch.)	Kessel aus Gusseisen (Belgisch.)	Bleikessel (Belgisch.)
Wasser	1,277	0,480	0,295
Schwefelsäure	1,442	2,525	1,303
Schwefels. Natron	93,148	94,098	95,292
,, Kalk	1,207	0,843	0,863
,, Magnesia	,,	0,354	0,772
,, Thonerde	0,147	0,162	0,406
,, Eisenoxyd	0,753	0,974	0,138
,, Bleioxyd	,,	,,	0,050
Chlornatrium	1,663	0,141	0,375
Unlösliches	0,263	0,423	0,506
	100,000	100,000	100,000

§. 87.

Obgleich die **Salzsäure**, die bei der Sulfatbereitung als Nebenprodukt auftritt, später Gegenstand einer ausführlichen Betrachtung sein wird, so sei doch hier auf die **Condensation** derselben Rücksicht genommen.

Das bei der Fabrikation des Glaubersalzes auftretende salzsaure Gas ist um so leichter zu verdichten, je reiner, je kälter und je grösser die Oberfläche von kaltem Wasser ist, mit welchem es innerhalb einer gegebenen Zeit in Berührung bleibt. Je mehr dagegen das salzsaure Gas mit Luft oder mit nicht condensirbaren Feuergasen gemengt, je wärmer es ist und je hastiger es entweicht, desto schwieriger ist es zu verdichten, selbst bei grossem Ueberschusse von Wasser. Es ist hierbei auch den eigenthümlichen und örtlichen Umständen Rechnung zu tragen, unter denen der Fabrikant arbeitet, z. B. besteht für ihn die Verpflichtung, alle Salzsäure so vollständig als möglich zu verdichten, die concentrirte Salzsäure von 20—21° B. ist gesucht und mithin leicht zu verwerthen, für die schwache Salzsäure ist dagegen keine Verwendung da und dennoch kann der Fabrikant sie nicht ungestraft weglaufen lassen. Die schwache Salzsäure (von 2—3° B. = 1,01—1,02° spec. Gew. = 2—4 Proc. HCl) kann nur im Grossen in folgenden Fällen benutzt werden: 1) Fabrikation von Natronbicarbonat, indem man die schwache Salzsäure auf Kreide, Marmor oder Magnesit laufen lässt; 2) Fällung von Schwefel aus dem von den Sodarückständen ablaufenden Drainwasser; 3) zum Reinigen der zu metallurgischen Zwecken dienenden Koks, indem man dieselben anstatt mit Wasser mit schwacher Salzsäure ablöscht und dadurch Schwefelmetalle, Phosphate und zum Theil auch Kalk- und Magnesiasilicate entfernt; 4) Behandeln gewisser Eisenerze mit Salzsäure — nach A. Stromeyer's Verfahren — um dieselben von der Phosphorsäure zu befreien; 5) Extrahiren des Kupfers aus gerösteten Pyriten und ähnlichen Erzen; 6) Beschaffung feuerfester Thone, indem man mit Salzsäure den kohlensauren Kalk und das Eisenoxyd, welche die Feuerfestigkeit beeinträchtigen, entfernt. Es bedarf fast der Gesammtheit aller dieser Anwendungen, um die enormen Mengen von schwacher Salzsäure zu bewältigen, welche eine einzige grosse chemische Fabrik durch vollständige Condensation des aus den Flammenöfen entweichenden salzsauren Gases zu produciren vermag.

Die hauptsächlichsten Fälle, die vorkommen können, sind folgende:

α) Es soll alles salzsaure Gas vollständig verdichtet und nur concentrirte Salzsäure von mindestens 20—21° B. (= 1,15—1,16 spec. Gew. = 30,3—32,3 Proc. ClH) dargestellt werden. In diesem Falle sind nur Muffelöfen zum Calciniren des Sulfats zulässig. Da hier das salzsaure Gas, besonders das aus der Schale entwickelte, ziemlich rein und nicht zu sehr erhitzt ist, so kann seine Verdichtung mit Leichtigkeit entweder mit Hülfe von Bonbonnes oder mittels Koksthürmen geschehen. Es ist nur die Frage, ob die eine oder die andere Condensationsart vorzuziehen ist; ob man gesondert die Gase der Schale und des Calcinirraumes verdichten soll oder nicht; ob man ausschliesslich Bonbonnes oder Koksthürme oder ein gemischtes System adoptiren soll; ob man,

falls man den Condensationsthürmen den Vorzug giebt, jedem Sulfatofen seine besondere Kokssäule geben soll oder ohne Schaden das Gas aus mehreren Oefen durch den nämlichen Thurm gehen lassen kann; ob es vorzuziehen ist, die obere Oeffnung des Thurmes einfach mit der Luft in Contact und der Kokssäule somit ihren natürlichen Zug zu lassen, oder sie mit dem Fabrikschornstein zu verbinden und den Zug der letztern auf den Zug in dem Koksthurm zu übertragen; ob endlich in der That der Koks die geeignetste Substanz zum Füllen der Thürme und zur Absorption des salzsauren Gases ist und aus welchem Material der Thurm aufzuführen sei? Alle diese Fragen sind für den theoretischen Chemiker von geringem Interesse, für den ausübenden Fabrikanten aber von grossem Belang.

Vom theoretischen Standpunkte aus scheint die getrennte Condensation der Gase aus der Schale und aus dem Calcinirraume empfehlenswerth. Die aus der Schale sich stürmisch entwickelnden Gase sind rein und leicht zu condensiren und die Thüre braucht nur von Zeit zu Zeit geöffnet zu werden. Die Verdichtung ist selbst so energisch, dass sie über der Schale einen leeren Raum hervorzurufen strebt und so einen natürlichen Zug in dem Ofen bewirkt. Eine Verbindung der obern Oeffnung des Koksthurmes mit dem Schornstein ist daher nicht nöthig; es genügt, auf die Oeffnung eine Thonröhre von 50—60 Centim. Höhe aufzusetzen, um die nicht condensirbaren Gase in die Luft abzuleiten. Da die Gase aus der Schale nicht sehr warm sind, so brauchen sie auch nicht künstlich abgekühlt zu werden. Es genügen kleine und niedrige Thürme zur Condensation, wodurch man stets eine hinlänglich concentrirte Säure erhält.

Für den Calcinirraum gelten andere Bedingungen. Das Bearbeiten der Sulfate darin, um die Oberfläche zu erneuern, die groben Klumpen zu zerbrechen und eine innige Mischung herbeizuführen, erheischt häufigeres und länger andauerndes Oeffnen des Ofens. Dadurch mischt sich dem salzsauren Gase viel Luft bei, die Gase sind ausserdem sehr heiss und lassen sich nicht so leicht condensiren wie die aus der Schale entweichenden. Sie müssen demnach vorher abgekühlt werden, die ihnen dargebotene Oberfläche des Verdichtungswassers muss weit beträchtlicher sein, weshalb grössere und höhere Thürme anzuwenden sind. Zur Herstellung eines genügenden Zuges muss endlich die Mündung der Thürme mit einem gutziehenden Schlot communiciren. In der Praxis lässt man, obgleich die Theorie dem getrennten Condensationsverfahren den Vorzug giebt, dennoch die Gase aus der Schale und dem Calcinirraum gemeinschaftlich in den nämlichen Condensator strömen, nur sieht man darauf, dass die beiden Gase sich erst dann vereinigen, wenn die Gase aus dem Calcinirraume entweder durch Luftkühler oder durch künstliche Kühlung genügend abgekühlt sind.

Die Frage, ob man jedem Sulfatofen seinen besondern Conden-

sator geben soll oder ob die Gase aus mehreren Oefen in einen Condensationsthurm geleitet werden können, ist schwierig zu beantworten. Im erstern Falle hat man sicher weit mehr die Operationen in der Hand, die vorhandenen Mängel sind leichter wahrzunehmen, dem mangelnden Zug ist leichter abzuhelfen etc., aber die Unterhaltung gesonderter Apparate ist auch weit kostspieliger; auch ist es unmöglich, Unregelmässigkeiten in der Condensation und Concentration der Salzsäure zu vermeiden. Lässt man die Gase aus mehreren Oefen in den nämlichen Condensator strömen, so condensirt man selbstverständlich die Gase aus Schale und Calcinirraum gesondert und wendet Koksthürme von den erforderlichen Dimensionen an. Es lässt sich auf diese Weise eine ziemlich regelmässige Condensation erreichen. Empfehlenswerth ist nach dem Verfasser auch die Anwendung zweier nebeneinander stehender Thürme; der eine dient zur Condensation der Hauptmasse des Gases, während der andere nur das absorbiren soll, was im Hauptthurme entwich. Die im zweiten oder Nebenthurme erhaltene schwache Säure wird dadurch in concentrirte übergeführt, dass man die Koks im Hauptthurme anstatt mit Wasser mit dieser schwachen Säure beschickt.

Zufolge der Beobachtungen des Dr. Angus Smith (Inspector der chemischen Fabriken Englands) leiden die gewöhnlich angewendeten Condensationsapparate an verschiedenen Uebeln. Es ist bekannt, dass nach einer Parlamentsacte (*the Alkali Act*)[1]) keine englische Fabrik mehr als 5 Proc. der in der Sulfatfabrikation entwickelten Salzsäure in die Luft entweichen lassen darf. Aus dem Berichte der Inspectoren an das Handelsministerium folgt, dass in Folge dieser Parlamentsacte die Fabrikanten ihre Condensationsapparate derart verbessert haben, dass sie gegenwärtig 98,72 Proc. aller Salzsäure verdichten. Die Beobachtungen Smith's erstrecken sich hauptsächlich auf die Koksthürme (welche bei Gelegenheit der Salzsäure ausführlich beschrieben werden sollen), auf die Schattenseiten der Anwendung zu grober Koksbrocken, zu feinem Koksklein, den Umständen, dass die Condensatoren nicht völlig lothrecht gebaut sind, ferner auf die Menge des durch den Thurm strömenden Wassers, auf den Zug in dem Thurme, die Richtung und die Temperatur des Gases und die in den Fabriken zum Abkühlen des salzsauren Gases üblichen Kühlapparate. Was die auf dem Continente gebräuchlichen Verdichtungsverfahren in Bonbonnes und Koksthürmen betrifft, so ist bei der alleinigen Anwendung von Bonbonnes das Entweichen eines Theiles der Salzsäure (15—20 Proc. wenigstens) nicht zu vermeiden und ausserdem ist die producirte Salzsäure selten

1) Interessante Actenstücke zur Condensationsfrage finden sich in A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 20; vergl. ferner Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1866 p. 72; Dingl. Journ. CLXXXII p. 172.

concentrirt genug, um mit Vortheil zur Chlorkalkfabrikation verwendet werden zu können. Denn das heisse Gas erwärmt das Wasser, zumal in den ersten Bonbonnes, und vermindert dadurch das Absorptionsvermögen. Derselbe Uebelstand ist bei den Koksthürmen zu bemerken, namentlich wenn dieselben zu nahe den Sulfatöfen liegen; um mit den heiss einströmenden Gasen eine Condensation zu erzielen, muss ein solches Wasserquantum durch die Koks strömen, dass die erhaltene Salzsäure nur äusserst schwach ist. In solchen Fällen empfiehlt sich die Combination beider Systeme, d. h. das salzsaure Gas strömt erst durch einen Strang von Bonbonnes und dann durch die Kokssäule. Es ist rathsam, das Wasser der ersten Bonbonne nicht abzukühlen und dieselbe in der Circulation der flüssigen Salzsäure ausser Spiel zu lassen, da diese erste Bonbonne weniger den Zweck verfolgt, das salzsaure Gas zu verdichten, als vielmehr es mit Feuchtigkeit zu sättigen, da feuchtes salzsaures Gas sich unendlich leichter condensirt als trocknes. In der ersten Bonbonne bleiben auch die beträchtlichen Mengen von Schwefelsäure zurück, die aus dem Calcinirraume durch das Gas mit fortgerissen wurden. Gehen die Gase direct aus dem Sulfatofen in den Thurm und sind dieselben demgemäss sehr trocken und sehr heiss, so ist es in England der Fall gewesen, dass sie die Koks in den Thürmen entzündet und verbrannt haben.

β) Es ist Verwendung für schwache Salzsäure vorhanden, oder die örtlichen Verhältnisse sind der Art, dass man die schwache Säure ungestraft wegfliessen lassen kann. Hier ist die Condensationsfrage eine äusserst einfache. Die Verdichtung findet immer in Koksthürmen statt und zwar, mag man als Calcinirraum Muffel- oder Flammenofen anwenden, condensirt man entweder in gesonderten Thürmen die Gase aus der Schale und aus dem Calcinirraume, oder man vereinigt vorher die beiden Gase und lässt sie durch mehrere Condensationssäulen streichen.

Sind auch die Koks das gebräuchlichste Material zum Füllen der Condensatoren, so hat man doch auch mit Vortheil Ziegelsteine (namentlich mit kreisförmigen Löchern versehene) und blumentopfähnliche Gefässe angewendet. Zuweilen auch ein gemischtes System in Anwendung, besonders wenn Flammenofengase condensirt werden sollten; in diesem Falle nehmen die Ziegel den untern, die Koks den obern Theil ein. Die Vertheilung des Wassers auf dem Koksthurme muss möglichst gleichmässig geschehen. Chandre empfiehlt für diesen Zweck die Anwendung des Drehkreuzes (tourniquet hydraulique, *sparger*), in der deutschen Technik unter dem Namen des Segner'schen Wasserrades bekannt (welches 1859 bereits von G. E. Habich[1]) zum Aussüssen der Trebern empfohlen wurde).

1) Jahresbericht 1859 p. 432.

§. 88.

4. Glaubersalz aus Natronsalpeter und Schwefelsäure.

Das bei der Darstellung der Salpetersäure (deren Fabrikation einen mächtigen Aufschwung genommen, seitdem die Bereitung des Nitrobenzols und der Arsensäure für die Theerfarbenfabrikation, der Rost- oder Eisenbeize der Färbereien, die der Schiessbaumwolle, des Nitroglycerins und ähnlicher explosiver Präparate, des salpetersauren Silberoxydes für photographische Zwecke u. s. w. enorme Mengen von Salpetersäure consumiren) abfallende zweifach-schwefelsaure Natron liefert Tausende von Centnern von Glaubersalz und zwar, wie es in einigen französischen Fabriken geschieht, durch Verarbeiten des Salzes auf rauchende Schwefelsäure oder durch Calciniren desselben mit einer äquivalenten Menge Kochsalz.

Hierher gehört auch die Glaubersalzbildung bei der Chlorkalkbereitung (nach Dunlop's Patent vom Jahre 1853) in der Fabrik von Tennant in Glasgow[1]), indem man Schwefelsäure auf ein Gemenge von 3 Aeq. Kochsalz und 1 Aeq. Natronsalpeter einwirken lässt, wobei Chlorgas und Untersalpetersäure sich entwickeln, welche letztere man von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt, während Glaubersalz (oder, da man aus praktischen Gründen 6 Aeq. Schwefelsäure verwendet, zweifach-schwefelsaures Natron) zurückbleibt.

§. 89.

5. Glaubersalz aus Kochsalz und der Schwefelsäure gewisser Sulfate.

1) **Glaubersalz aus Kochsalz und schwefelsaurem Kalk.** Es liegen zahlreiche Versuche vor, die Schwefelsäure des Gypses zur Glaubersalzfabrikation zu verwenden. Wenn wir von Hodson's Verfahren (1823)[2]) absehen, welches an Unklarheit leidet und wol nie in Ausführung gekommen ist, so war Tilghman[3]) der erste, der daran dachte, Glaubersalz mit Hülfe von Gyps im Grossen darzustellen. Nach dem von ihm für England genommenen Patente wird ein Thoncylinder mit gleichen Theilen Kochsalz und Gyps gefüllt, rothglühend gemacht und Wasserdampf darüber geleitet. Die entwickelte Säure strömt nach einem Verdichter. Fr. Knapp[4]) erhielt bei einem Versuche im Kleinen reichliche Entwickelung von Salzsäure, sowie Reaktion

1) Jahresbericht 1857 p. 105; 1858 p. 122; 1859 p. 150.

2) E. F. Leuchs, Fabrikation des Natrons, Nürnberg 1844 p. 65.

3) Repert. of patent-invent. 1847 Septbr. p. 160; Dingl. polyt. Journ. CVI p. 196.

4) Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1052.

auf Glaubersalz im löslichen Theile des Rückstandes, — wenn ein Glasrohr, nicht aber, wenn ein Flintenlauf gewählt wurde. Er schliesst daraus, dass die Kieselerde des Verbrennungsrohres bei der Zersetzung eine bedenkliche Rolle gespielt habe.

Beim Zusammenschmelzen von Kochsalz und Gyps findet keine Zersetzung statt, wie Trommsdorff[1]), Karsten[2]) und neuerdings H. L. Buff[3]) gezeigt haben; setzt man aber nach dem in England dem Chemiker T. Greenshields[4]) im Jahre 1853 patentirten Verfahren Kokspulver zu und erhitzt, bis kein Chlor sich mehr entwickelt, so erhält man beim Auslaugen Schwefelnatrium, welches mit Kohlenpulver und kohlensaurem Kalk nach Leblanc's Verfahren in Soda übergeführt wird.

E. F. Anthon's 1864 für Oesterreich genommenes Patent[5]) führt kohlensaure Magnesia durch Gyps in schwefelsaure Magnesia über und letztere durch Kochsalz in Glaubersalz.

2) aus Kochsalz und schwefelsaurem Ammoniak. Die alte Methode der Gewinnung von Glaubersalz (und Salmiak), die sich auf die Zersetzbarkeit einer gemischten Lösung von Kochsalz und schwefelsaurem Ammoniak (der Gasfabriken, der Fabrikation von Knochenkohle etc. etc.)[6]) gründet, ist an vielen Orten noch in Anwendung. Eine neuerdings aufgekommene Modifikation des Verfahrens besteht darin, dass man das erforderliche schwefelsaure Ammoniak durch Sättigen von rohem kohlensaurem Ammoniak mit schwefliger Säure und Aussetzen an die Luft erzeugt, wo das Sulfit nicht zögert, in Sulfat überzugehen[7]).

3) aus Kochsalz und Eisenvitriol. Dass man mittelst Eisenvitriol und Kochsalz sowol durch Glühen beider als auch durch Mischen der Lösungen der beiden Salze Glaubersalz darstellen kann, ist eine Beobachtung, die, wie es den Anschein hat, an mehreren Orten fast zu gleicher Zeit gemacht worden ist. So beschreibt S. Hahnemann[8]) 1789 das erstere Verfahren, das letztere dagegen H. van der Ballen[9]), Lieblein[10]), Tuhten[11]) und Wiegleb[12]).

1) Gmelin, Handb. der Chemie 1844 II p. 198.
2) Karsten, Lehrbuch der Salinenkunde 1847 II p. 51.
3) Jahresbericht 1864 p. 170.
4) Journ. f. prakt. Chemie LXI p. 123.
5) Jahresbericht 1864 p. 169.
6) Im Jahre 1829 empfahl F. E. Siemens in Pyrmont den Landwirthen, Glaubersalz aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz darzustellen. Vergl. Journ. für techn. u. ökonom. Chemie V p. 418.
7) Jahresbericht 1864 p. 190.
8) Crell's chem. Annal. 1789 I p. 205.
9) Beiträge zu den chem. Ann. III p. 112.
10) Crell's chem. Ann. 1790 V p. 406; 1792 II p. 207.
11) Crell's chem. Ann. 1790 II p. 511.
12) Ibid. 1793 I p. 204.

Es ist ferner bekannt, dass vor dem Ausbruche der ersten französischen Revolution in Paris eine Sodafabrik von Athenas betrieben wurde, die sich auf die Zersetzbarkeit des Kochsalzes durch Eisenvitriol gründete. Wie Fr. Engelhart[1]) (gestorben 1833 als Professor der technischen Chemie an der polytechnischen Schule in Nürnberg) mittheilt, werden die eisenvitriolhaltigen Grubenwässer in Fahlun in Schweden unter Zusatz von Kochsalz auf Eisenvitriol verarbeitet. Das nämliche Princip wurde von Abich zu Schöningen zur Glaubersalzfabrikation eingeführt (und das in Lösung bleibende Eisenchlorür zur Bereitung von Berliner Blau verwendet)[2]). Unbekannt mit obigen Thatsachen liessen sich E. Thomas, Delesse und Boucard[3]) im Jahre 1852 herbei, ein „neues Verfahren der Darstellung des schwefelsauren Natrons" zu beschreiben, welches auf die Zersetzbarkeit des Kochsalzes durch eine Eisenvitriollösung sich stützt. Die von Th. Macfarlane[4]) 1864 beschriebene Methode, nach welcher eine Mischung von getrocknetem Eisenvitriol und Kochsalz in einem Luftstrome geglüht wird, hat die Herstellung von Glaubersalz und die von Chlor zum Zweck. Dieses Verfahren soll gegenwärtig in der Sodafabrik in Schöningen adoptirt worden sein[5]).

4) aus Kochsalz und Schwefelkies (Kupferkies etc.). Pyrite oder schwefelkieshaltige Braunkohlen geben mit Kochsalz calcinirt beim Auslaugen Glaubersalz. Dieses Factum war schon im vorigen Jahrhundert bekannt, denn die vom Wohlfahrtsausschusse zur Zeit der ersten französischen Revolution zur Prüfung des damals bekannten Sodafabrikationsverfahrens niedergesetzte Commission hielt (laut Bericht)[6]) diese Art der Glaubersalzbildung für vortheilhafter und empfehlenswerther, als die von Leblanc vorgeschlagene. Der Umstand, dass bei der chlorirenden Röstung der Schwefelmetalle bei Hüttenprocessen[7]) ein grosser Theil des Schwefels der Röstpost in dem Röstprodukt als Glaubersalz sich wiederfindet, so dass, als die Silbergewinnung durch die sogenannte Amalgamation noch nicht durch die von Augustin und Ziervogel eingeführten hydrometallurgischen Silbergewinnungsmethoden verdrängt worden war, das Glaubersalz als Hüttenprodukt auftrat, mag die Veranlassung gegeben haben, dass Longmaid[8])

1) J. Dumas, Handb. der angewandten Chemie, 1832 Bd. II p. 489.

2) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, 1847 Bd. II p. 58.

3) Annal. des min. (1852) XIX p. 371; Journ. für prakt. Chemie LV p. 384.

4) Jahresbericht 1864 p. 171.

5) Jahrb. der Erfindungen von H. Hirzel u. H. Gretschel, Leipzig 1865 Bd. I p. 314.

6) Bulletin des sciences, par la société philom. Tom. I p. 77.

7) Plattner, Die metallurg. Röstprocesse, Freiberg 1856.

8) Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung 1851; Berlin 1852 Bd. I p. 266 (Berichterstatter Varrentrapp).

1850 mit seinem Verfahren der Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz und Schwefelkies, unter Entwickelung von Chlor, hervortrat, welches seitdem eine gewisse Berühmtheit erlangt und manche Nachahmer gefunden hat [1]).

Die Asche mancher Braunkohle, so z. B. der aus der Nähe der Saline Dürrenberg (preuss. Provinz Sachsen) enthält bis zu 15 Proc. wasserfreies Glaubersalz. N. Gräger [2]) empfiehlt die Verarbeitung dieser Asche auf Sulfat.

5) aus Kochsalz und Alaun (und schwefelsaurer Thonerde). So viel aus den historischen Vorlagen erhellt, war ein gewisser Constantin [3]), Arzt zu Welle bei Osnabrück, der erste, welcher um das Jahr 1750 den Alaun zur Zerlegung des Kochsalzes behufs der Glaubersalzbereitung verwendete. Später wurde dieselbe Zersetzung im Grossen ausgeführt von Gren [4]), S. Hahnemann [5]), Fuchs [6]), Piepenbring [7]) und Tuhten [8]). Seitdem der grösste Theil des Alauns nicht mehr wie früher aus der Alaunerde und dem Alaunschiefer, sondern durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Thon und Kryolith- und Bauxit-Thonerde dargestellt wird, könnte eine auf die Fabrikation von Glaubersalz basirte Zersetzung von Alaun oder schwefelsaurer Thonerde nur dann Sinn haben, wenn für die Zwecke der Färber, Zeugdrucker, Papierfabrikanten und Weissgerber Chloraluminiumpräparat in den Handel geliefert werden sollte, wobei die wichtige Beobachtung Fr. Knapp's [9]) nicht ausser Acht gelassen werden darf, dass schwefelsaure Thonerde und Chlornatrium auf nassem Wege sich nicht umsetzen.

6) aus Kochsalz und schwefelsaurem Bleioxyd. Margueritte [10]) liess sich 1855 folgendes Verfahren patentiren: Man erhitzt Kochsalz mit schwefelsaurem Bleioxyd in einem Flammenofen. Es bleibt Glaubersalz zurück, während Chlorblei sich verflüchtigt, welches condensirt und durch Digestion mit Gyps und Wasser wieder in schwefelsaures Bleioxyd übergeführt wird, welches wiederum zum Zersetzen neuer Mengen von Kochsalz dient. Es ist mithin der Gyps, welcher die zur Glaubersalzbildung erforderliche Schwefelsäure liefert. Anstatt des Gypses könnte auch der Kieserit Verwerthung finden. Verwendet

1) Vergl. die Patente von Brooman (Jahresbericht 1857 p. 104) und von Mesdach (Jahresbericht 1858 p. 118).

2) N. Gräger, Fabrikmässige Darstellung chem. Produkte, Weimar 1865 Bd. I p. 233.

3) E. Fr. Leuchs, Fabrikation des Natrons, Nürnberg 1844 p. 61.

4) Gren's neueste Entdeckungen in der Chemie VII p. 35.

5) Demachy's Laborant im Grossen, 1792 II p. 34.

6) Crell's chem. Annal. 1789 II p. 7 u. 46.

7) Crell's chem. Annal. 1790 I p. 510.

8) Crell's chem. Annal. 1790 II p. 510 u. 511.

9) Jahresbericht 1866 p. 257.

10) Jahresbericht 1855 p. 57.

man das in den Zeugdruckereien abfallende schwefelsaure Bleioxyd, so ist der Alaun der Schwefelsäurelieferer.

7) aus Kochsalz und schwefelsaurem Zinkoxyd. Den in den galvanischen Batterien der Telegraphenstationen massenhaft producirten Zinkvitriol suchte Kessler[1]) 1859 durch Kochsalz auf Glaubersalz (und Zinkweiss) zu verarbeiten.

§. 90.

Eigenschaften und Anwendung des Glaubersalzes.

Das Glaubersalz krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in gestreiften klinorhombischen Säulen, die an der Luft unter Abgabe ihres Krystallisationswassers verwittern und dabei zu einem weissen Pulver zerfallen. Der Gewichtsverlust beträgt dabei 55,8 Proc. In sehr feuchter Luft zieht das verwitterte Salz aber wieder alles Wasser an. Das durch Glühen erhaltene wasserfreie Sulfat nimmt an feuchter Luft minder leicht Wasser auf, jedoch enthält es nach längerer Zeit stets 2—8 Proc. Wasser.

1 Th. des krystallisirten Salzes löst sich in 8,22 Th. Wasser von 0°
1 " " " " " " " 2,08 " " " 18
1 " " " " " " " 1,00 " " " 25
1 " " " " " " " 0,37 " " " 32
1 " " " " " " "
(das Minimum) 0,31 " " " 33
1 " " " Salzes löst sich in 0,38 " " " 50,4

oder 100 Theile lösen

	vom wasserfreien	vom krystallis. Salze
bei 0° C.	5	12 Theile
" 18 "	16,75	48,25 "
" 30 "	44	215,75 "
" 50 "	46,8	262 "
" 60 "	45,4	— "
" 70 "	44,3	— "
" 84 "	42,96	— "
" 100 "	42,04	— "

Die höchste Löslichkeit liegt bei 33° C. Wird eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung erwärmt, so scheidet sich wasserfreies Salz ab. Eine mit Glaubersalz gesättigte Lösung siedet bei 105°. Nach H. Schiff[2]) ist das specifische Gewicht der Lösungen folgendes:

Spec. Gewicht.	Krystallisirtes Salz.	Wasserfreies Salz.
1,0040	1	0,44
1,0198	5	2,20
1,0388	10	4,41
1,0601	15	6,61
1,0807	20	8,82
1,1015	25	11,02
1,1226	30	13,23

1) Jahresbericht 1859 p. 244.
2) Annal. der Chemie u. Pharm. CX p. 70.

In Salzsäure löst sich das Glaubersalz unter Zersetzung. Uebergiesst man 2 Aeq. Glaubersalz mit 1 Aeq. Salzsäure, so entstehen nach Kane[1]) 1 Aeq. Natronbisulfat und 1 Aeq. Chlornatrium. Mit Flusssäure behandelt, giebt Glaubersalz nach Weldon[2]) eine ganz analoge Reaktion unter Bildung von Bisulfat und Fluornatrium. Letztere Reaktion hat man für die Sodafabrikation nutzbar zu machen gesucht. Durch Calcination mit Kohle (Holzkohle, Steinkohlenklein, Theerasphalt) wird das Sulfat zu Schwefelnatrium reducirt. Eine ähnliche Reduktion erleidet das Sulfat in wässriger Lösung mit faulenden Substanzen zusammengebracht, nur mit dem Unterschiede, dass das entstehende Schwefelnatrium durch die bei der Fäulniss gleichzeitig sich bildende Kohlensäure nach und nach unter Schwefelwasserstoffgasabgabe in kohlensaures Natron übergeht. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kalk (Aetzkalk oder kohlensauren Kalk) giebt das Sulfat nach dem Calciniren mit Kohle beim Auslaugen der calcinirten Masse mit Wasser kohlensaures Natron (Leblanc's Process). Durch Digestion mit kohlensaurem Baryt wird eine Sulfatlösung nur unvollständig zersetzt. Ein besseres Resultat erzielt man, wenn man zur Zersetzung des schwefelsauren Natrons des Barytbicarbonates sich bedient. Glaubersalzlösung und Aetzbaryt geben sofort Barytsulfat und Aetznatron. Aetzstrontian giebt ein analoges Resultat, Aetzkalk dagegen zersetzt Glaubersalzlösung nur unvollständig. Ein Gemisch von Glaubersalz und Kieselerde und Kohle in solchen Verhältnissen geglüht, dass der Schwefel des Sulfates nicht als Schwefelnatrium zurückbleibt, sondern als schweflige Säure entweicht, giebt nach dem Glühen kieselsaures Natron. Thonerde verhält sich der Kieselerde analog; es bildet sich beim Glühen Natronaluminat, welches, in wässriger Lösung mit Kohlensäuregas zersetzt, kohlensaures Natron (und Thonerdehydrat) liefert. Beim Erhitzen des Glaubersalzes mit Bleisulfuret (Bleiglanz) entsteht unter Entweichen von schwefliger Säure Bleioxyd-Natron; ersetzt man das Bleisulfuret durch Schwefelzink (Zinkblende), so bildet sich Zinkoxyd-Natron.

Was die Prüfung des calcinirten Sulfates betrifft, so giebt Lunge[3]) darüber folgende Anleitung: Krystallisirtes Glaubersalz bedarf keiner weiteren Prüfung als des Ansehens; calcinirtes wird verschieden geprüft, je nachdem es für den eigenen Verbrauch oder für den Verkauf bestimmt ist. Im letzteren Falle wird meist ein bestimmter Procentsatz garantirt, z. B. 95, 96, zuweilen selbst 98 Proc. an schwefelsaurem Natron. Der Gehalt an letzterem wird jedoch selten direct bestimmt, sondern meist indirect durch Bestimmung der Verunreinigungen, als welche freie Säure, Kochsalz, Eisen, unlöslicher Rückstand und natür-

1) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 Bd. II p. 100.
2) Jahresbericht 1866 p. 127.
3) Dingl. Journ. CLXXXVI p. 219.

lich auch Wasser zu betrachten sind. Man wiegt 10 Grm. in einer tarirten Porcellanschale ab, calcinirt heftig, am besten unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, und wiegt nach dem Erkalten wieder; der Gewichtsverlust zeigt Wasser und freie Säure an. Dann löst man in warmem Wasser auf und filtrirt in die 200-Kubikcentimeter-Flasche; den auf dem Filter bleibenden Rückstand trocknet, glüht und wiegt man. Wenn man will, kann man auch das Eisen bestimmen, welches durch die Calcination vollständig in Oxyd verwandelt und im Rückstande enthalten sein wird. Von dem Filtrate nimmt man 20 oder 40 Kubikcent. (= 1 resp. 2 Grm. Substanz) heraus und bestimmt den Chlorgehalt mit Silberlösung und chromsaurem Kali. — Wenn das Sulfat nur für den eigenen Gebrauch, zur Sodafabrikation, bestimmt ist, kann man einfacher verfahren und in sehr kurzer Zeit zum Ziel kommen. Man löst 10 Grm. Sulfat, ohne nochmaliges Calciniren in 200 Kubikcent. warmem Wasser, nimmt 20 Kubikcent. heraus und neutralisirt die etwa vorhandene freie Säure mit Normalnatronlauge: die verbrauchte Menge zeigt die freie Säure an, welche man gewöhnlich als Schwefelsäure aufführt. Den Neutralisationspunkt kann man fast ebenso scharf, wie mit Lakmustinktur, daran erkennen, dass die Flüssigkeit sich gelblich färbt, von ausgeschiedenem Eisenoxydhydrat; wenn sie gleich anfangs beim Auflösen so erscheint, so ist eben keine freie Säure vorhanden. Die Weglassung der Lakmustinktur hat den Vorzug, dass man dieselbe Probe unmittelbar zur Titrirung mit Silberlösung unter Zusatz von gelbem chromsaurem Kali gebrauchen kann. Hat man aber Lakmuspapier angewendet, so kann man eine zweite Probe von 20 Kubikcentim. mit genau derselben Menge Normalnatronlauge neutralisiren, welche man bei der ersten Probe gebraucht hat, und dann die Silbertitrirung vornehmen; dieses Verfahren ist natürlich viel einfacher als die Neutralisation mit Ammoniak unter Zuhülfenahme von Lakmuspapier. Obwol die Normalnatronlauge gewöhnlich etwas Kochsalz enthalten wird, so ist doch dessen Menge in den wenigen zu verwendenden Tropfen so unbedeutend, dass sie ohne allen merklichen Fehler vernachlässigt werden darf. Gutes Glaubersalz zur Sodafabrikation sollte höchstens $1^1/_2$ Proc. freie Säure (als SO_3 berechnet) und $1^1/_2$ Proc. Kochsalz enthalten; doch hat darin jede Fabrik ihre Eigenheiten und in manchen, wo man nicht auf hochgrädige Soda hinarbeitet, lässt man absichtlich mehr Salz darin.

Im englischen Handel kommt ein Artikel sehr häufig vor, welcher unter dem Namen *Salt-cake* geht; es ist dies das Produkt von überschüssiger Schwefelsäure mit Kochsalz, nur in Cylindern erhitzt (zur Gewinnung von Salzsäure), aber nicht in Calciniröfen geröstet; dieses Produkt enthält eine grosse Menge freier Säure (als Bisulfat) und unzersetzten Kochsalzes. Ein ähnliches Produkt ist der *Nitre-cake*, der Rückstand von der Salpetersäurefabrikation. Er enthält natürlich kein Kochsalz, aber immer viel freie Säure (Schwefelsäure).

Bezüglich der Anwendung des Sulfates ist es bekannt, dass dasselbe in grösster Menge zur Fabrikation der Soda, des Ultramarins und des Glases dient; im letzteren Falle kommt nur das Natron desselben in Betracht; man schmilzt dasselbe mit Kohle und Kieselerde (Quarz) zusammen, durch die Einwirkung der Kohle wird die Schwefelsäure des Glaubersalzes zu schwefliger Säure reducirt, diese durch die Kieselerde (Kieselsäure) ausgetrieben und es bleibt kieselsaures Natron zurück. Behufs der Anwendung in der Glasfabrikation wird das Glaubersalz vorher vom Eisen gereinigt, indem man das Eisenoxyd nach dem Lösen des Salzes mit Kalk fällt, die klare Lösung wieder abdampft und das Produkt trocknet. Auf gleiche Weise kann man aus Sulfat durch Zusammenschmelzen desselben mit Sand und Kohle Wasserglas darstellen, auch nach ähnlichem Princip aus Sulfat durch Thonerde oder durch Bauxit Natron-Aluminat erhalten. Nicht unbedeutende Mengen von Sulfat finden ferner beim Ausbringen des Antimons aus den (kiesigen) Antimonerzen (z. B. zu Bouc und Septèmes bei Marseille) Verwendung. Neuerdings wendet man das Glaubersalz mit vielem Vortheile in der Färberei, namentlich in der Wollfärberei als Hilfsmaterial an.

§. 91.

Zweifach-schwefelsaures Natron.

Das zweifach-schwefelsaure Natron oder Natronbisulfat ($NaO, SO_3 + HO, SO_3$), das man in grossen durchsichtigen Krystallen erhält, wenn man 1 Aeq. schwefelsaures Natron und 1 Aeq. englischer Schwefelsäure in Wasser löst und die Lösung in der Wärme eindampfen lässt, oder das auch als Rückstand (*nitre-cake*) bei der Darstellung der Salpetersäure aus Natronsalpeter mittelst Schwefelsäure gewonnen wird, oder endlich auch beim Mischen von neutralem Sulfat mit Salzsäure (vergl. S. 251) entsteht, wird in neuerer Zeit mit chlormagnesiumhaltigem Abraumsalz gemischt zur Entzinkung des Bleies (nach der Entsilberung desselben durch Zink) angewendet. In der Rothglühhitze giebt das Salz rauchende Schwefelsäure ab und wird deshalb zu deren Darstellung benutzt.

Die Sodafabrikation[1]).

§. 92.

Allgemeines.

Die Soda (soude, *soda*) ist im Wesentlichen kohlensaures Natron und besteht in wasserfreiem Zustande in 100 Theilen aus

Natron	58,5 Theilen
Kohlensäure	41,5 ,,

Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel NaO, CO_2 oder $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}\Theta \\ Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ ausgedrückt. Alle Soda, deren sich die Industrie bedient, hat dreierlei Ursprung; sie ist nämlich entweder

α) natürliche Soda, oder

β) aus Vegetabilien (der Zuckerrübe und den sogenannten Sodapflanzen) stammende, oder endlich

γ) auf chemischem Wege dargestellte Soda, indem man gewisse in der anorganischen Natur massenhaft sich findende Natronverbindungen (Stein- oder Meersalz, Glaubersalz, Natronsalpeter, Kryolith), unter gleichzeitiger Gewinnung von Nebenprodukten (z. B. Salzsäure, Chlor und Chlorkalk, Schwefel, Kalisalpeter, schwefelsaure Thonerde, Alaun, Natronaluminat) in Soda überführt.

1) Literatur: W. Gossage, History of the Soda Manufacture; Liverpool 1863; A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 17—33 (daraus im Moniteur scientif. 1863 p. 441—457; 521—530; 561—570); Balard, Rapports des membres de la section française du Jury international; Paris 1862 I p. 158—170; Balard, Rapports du Jury international; Paris 1868 VII p. 36—42; Dictionnaire de Chimie industrielle; Paris 1861 I p. 207; R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation; Leipzig 1866; R. Wagner, Jahresbericht der chem. Technologie; Leipzig 1856 bis 1869 (Bd. I—XIV).

§. 93.

α) Natürliche Soda.

Die natürliche Soda findet sich fertig gebildet als Bestandtheil vieler Mineralquellen, z. B. der zu Karlsbad [1]), der zu Burtscheid bei Aachen, zu Vichy in Frankreich, des Geisers auf Island, ferner in Form von Thermonatrit als Auswitterung an vulkanischen Gesteinen [2]), so z. B. auf Trass, aber auch auf Gneuss (so bei Bilin in Böhmen), so wie als anderthalb kohlensaures Natron (Natronsesquicarbonat 2 NaO, 3 CO_2 + 4 HO) in grosser Menge und zwar aufgelöst im Wasser der sogenannten Natronseen. Ungarn, Aegypten, Persien, Arabien, Centralafrika, die Ebenen längs des kaspischen und schwarzen Meeres, Mexiko und mehrere südamerikanische Staaten haben solche Seen aufzuweisen. In Ungarn finden sich deren mehrere zwischen Debreczin und Nagy-Varad im biharer Comitate, bei Maria-Theresiopol und in Klein-Kumanien bei Szegedin. Weisser Quarzsand und grauer Thon, mit salinischen Substanzen durchdrungen, bilden die Ufer der Seen. Seit vielen Jahrhunderten sammelt man hier Natron zur Sommerzeit, wo die Seen, bei ihrer geringen Tiefe, leicht austrocknen und die Soda (Széksó) sodann in grosser Menge ausblüht. Das eigenthümliche Ansehen, welches die Bodenfläche durch die Salzrinde erlangt, hat zu dem Namen „weisse Seen" (Fejer-To) Veranlassung gegeben. Die Einsammlung des Széksó in Ungarn (von J. Szabo und Moser [3]) eingehend beschrieben), welche im Jahre 1852 noch 17,000 Ctr. betrug, machte

im Jahre 1861 8000 Centner
„ „ 1864 6000 „
„ „ 1867 5000 „

aus. Im Jahre 1868 hat die Gesammtproduktion an Széksó kaum 3500 Ctr. betragen. Die sodahaltige Erde wird Zickerde genannt; eine derartige Erde vom Neusiedler-See enthielt 12,5 Procent kohlensaures Natron [4]).

Die afrikanische Wüste, zumal deren östliche Hälfte, hat Natronseen von bedeutender Länge und Breite aufzuweisen. In Centralafrika, besonders in der Provinz Munio des Königreichs Bornu (nach Dr. Barth)

1) Die Karlsbader Quelle fördert jährlich gegen 133,700 Centner kohlensaures Natron zu Tage.

2) W. Kayser fand (1850) in einer auf dem Thonschiefer bei Clausthal entstandenen Salzkruste 92,07 Proc. kohlensaures Natron (wasserfrei), das erste Vorkommen von wasserfreiem kohlensaurem Natron als Mineral.

3) Jahresbericht 1862 p. 224.

4) Compendium der chem. Technologie. Ungarisch-Altenburg 1860 p. 385.

finden sich gleichfalls zahlreiche Seen mit sodahaltigem Wasser. In Aegypten gewinnt man eine grosse Menge von Soda aus zwei Seen in dem Tronathal in der Wüste von Thaïat und St. Macaire westlich vom Delta gelegen. Im Winter steigt dort ein dunkelviolettes Wasser aus der Erde empor und steigt bis zu einer Höhe von etwa 2 Meter. Bei Wiederkehr der heissen Jahreszeit verdunstet dieses Wasser vollständig und hinterlässt Sodaschichten, welche man mit eisernen Stangen losbricht, an den Rändern des Sees ausbreitet, um sie zu trocknen, darauf in Körbe füllt und, auf Kameele gepackt, nach dem Nil schafft, von wo aus sie nach Kairo und Alexandrien transportirt werden. Die ägyptische Soda führt den Namen Trona (daher der Name Natron). In Columbien gewinnt man Soda, dort zu Lande Urao genannt, aus einem See, der 48 engl. Meilen von der Stadt Merida entfernt und in einem kleinen Thal liegt, welches von den Eingeborenen *Lalagunilla* genannt wird. In der heissen Jahreszeit krystallisirt die Urao aus dem Wasser heraus. Die Gewinnung des Salzes dauert ungefähr zwei Monate und bringt ungefähr 1600 Ctr. Unter der spanischen Regierung, welche die Urao eben so wie den Tabak zum Monopol gemacht hatte, wurde diese Menge zu Venezuela zur Bereitung des Mo oder eingedickten Tabaksaftes verwendet. Man bereitet den Mo auf folgende Weise: Ein Haufe Tabakblätter wird der Sonne so lange ausgesetzt, bis er in Gährung geräth; darauf wird er ausgepresst. Der so gewonnene rothe Saft führt den Namen *Anvir*, dampft man ihn bis zur Syrupsdicke ein, so heisst er *Mo*. Ein Gemisch von 1 Pfund Mo mit 1 Unze Urao bildet den *Mo dulce*; werden auf 1 Pfund Mo zwei oder mehrere Unzen Urao genommen, so heisst die Mischung *Chimo*. In der Provinz Venezuela und besonders in Varinas und einem Theile von Caracas und Maracaibo wird viel Mo und Chimo gebraucht. Man führt diese Substanzen in kleinen Büchsen bei sich und nimmt gelegentlich eine kleine Menge davon in den Mund. Der Mo und besonders der Chimo bewirken reichliche Speichelabsonderung und wirken zugleich erregend auf das Nervensystem. Eine zweckmässige Modifikation des Tabakkauens.

Die natürliche Soda wird selten exportirt, mit Ausnahme der ägyptischen Trona, die in erheblicher Menge nach Venedig geht, um dort bei der Fabrikation von Perlen Verwendung zu finden. Im Handel findet sie sich meist mit Wüstensand gemischt und in Ziegelform gebracht.

Bei der Analyse verschiedener Sorten von Trona und Urao (beide im Wesentlichen Natronsesquicarbonat von der Formel 2 NaO, 3 CO_2 + 4 HO und in 100 Theilen enthaltend 37,80 Natron, 40,25 Kohlensäure und 21,95 Wasser), wurden folgende Resultate erhalten:

	a.	b.	c.	d.	e.
Kohlensäure	38,0	39,27	40,13	33,53	39,00
Natron	37,0	37,42	38,62	32,67	41,22
Wasser	22,5	23,28	21,24	20,55	18,80
Schwefelsaures Natron	2,5	—	—	1,96	—
Chlornatrium	—	—	—	3,95	—
Erdige Theile	—	—	—	7,33	—

a Soda von Fezzan, analysirt von Klaproth, b und c aus der Berberei, analysirt von Beudant, d aus Aegypten, analysirt von demselben, e von Lalagunilla in Columbien, analysirt von Boussingault.

Th. Remy[1]) fand (1852) in ägyptischer Soda:

Chlornatrium	8,160
Schwefelsaures Natron	2,147
Kieselsaures Natron	0,288
Zweifach kohlensauren Kalk	0,200
Anderthalb kohlensaures Natron	47,292
Einfach kohlensaures Natron	18,430
Zweifach kohlensaure Magnesia	Spuren
Borsaures Natron	Spuren
Organische Substanz	Spuren
Wasser	19,669
In Wasser unlöslichen Rückstand	4,106
	100,292

Wahrscheinlich entsteht das kohlensaure Natron der Natronseen durch Zersetzen des Kochsalzes mittelst kohlensaurem Kalk; möglicherweise bildet es sich auch aus dem schwefelsauren Natron, das durch die Einwirkung organischer Substanzen zu Schwefelnatrium reducirt wird, welches sich durch die im Wasser gelöste Kohlensäure in anderthalbkohlensaures Natron umwandelt[2]). Für diese Bildungsweise des kohlensauren Natrons durch Umsetzung von Kochsalz und kohlensaurem Kalk spricht ein von Haines[3]) geschildertes Vorkommen von Soda an der Küste des rothen Meeres östlich von Aden.

§. 94.

β) Aus Vegetabilien stammende Soda.

Die Produktion natürlicher Soda ist verschwindend klein gegen den riesigen Verbrauch der Soda in der Industrie. Diejenige Soda, welche diesen Verbrauch eigentlich deckt, entspringt zu einem kleinen

1) Journal für prakt. Chemie LVII p. 321.

2) Ueber die Natronseen im Allgemeinen siehe v. Albert, Halurg. Geologie 1852, Bd. I p. 70 und speciell über die Aegypten's Russegger's Reisen, Bd. I p. 191.

3) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 169.

Bruchtheil aus gewissen natronhaltigen Vegetabilien, insbesondere See- und Strandpflanzen, zum grössten Mehrbetrage aber aus der Umwandelung des Kochsalzes und des schwefel- und salpetersauren Natrons, wozu sich seit einem Decennium etwa noch der Kryolith als Natronspender gesellt hat.

Eben so wie die Binnenpflanzen, namentlich die Culturpflanzen, aus dem Boden von den Alkalien hauptsächlich Kali aufnehmen, das man als kohlensaures Kali in der Asche dieser Pflanzen trifft (siehe Potasche), eben so enthalten die am Meeresgestade, in Salzsteppen u. s. w. wachsenden Pflanzen unter ihren anorganischen Bestandtheilen mehr oder weniger Natron an organische Säuren (wie z. B. an Oxalsäure) gebunden, welche Verbindung beim Verbrennen in kohlensaures Natron übergeht. Ausser den im Meere selbst vegetirenden Seealgen oder Tangen (Fucus serratus und F. nodosus, Laminaria digitata) sind es besonders die Gattungen Salsola, Atriplex, Salicornia etc., welche zur Fabrikation von Soda verwendet und zu diesem Zwecke in gewissen Gegenden cultivirt werden. Um aus diesen Pflanzen die Soda zu gewinnen, werden dieselben abgemäht, die Seealgen zur Ebbezeit auf Felsen und Klippen und am Meeresufer gesammelt oder von den Wogen an die Küste geworfen und am Strande getrocknet. Diese Pflanzen werden darauf in Gruben zu Asche verbrannt. Die Hitze steigert sich dabei so sehr, dass die Asche in Fluss geräth und nach dem Erkalten eine harte, graubraune, halbverglaste Masse darstellt. Diese Masse führt den Namen rohe Soda (soude naturelle). Göbel[1]) erhielt aus 100 Theilen lufttrockner Pflanzen aus den Steppen am kaspischen Meere an roher Soda:

Halimocnemis crassifolia	30	Proc.
Salsola clavicula	42	,,
,, brachiata	33	,,
,, Kali	25	,,
Salicornia herbacea	16,5	,,
Anabasis aphylla	19	,,
Atriplex verrucifera	12,5	,,
Nitraria Schoberi	4,8	,,
Statice Gmelini	7,7	,,
,, suffruticosa	5,7	,,

Der Gehalt der rohen Soda an kohlensaurem Natron ist sehr verschieden; er variirt von 3—30 Procent. Je nach den verschiedenen Ländern und den verschiedenen Gewinnungsarten unterscheidet man folgende Sodasorten:

a) Barilla, Soda von Alicante, Malaga, Cartagena; man ge-

1) Göbel, Reisen nach den Steppen des südlichen Russlands 1838 II p. 108 (zu ähnlichen Resultaten gelangte 1859 Becker in Sarepta; Jahresbericht 1859 p. 155).

winnt sie aus der Barilla (Salsola soda), welche an der spanischen Küste angebaut wird. Sie enthält 25—30 Proc. kohlensaures Natron.

b) Salicor oder Soda von Narbonne, durch Verbrennen von Salicornia annua erhalten, welche Pflanze man aussäet und nach der Samenentwickelung erntet, enthält 14 Procent kohlensaures Natron.

c) Blanquette oder Soda von Aigues-mortes, aus den zwischen Aigues-mortes und Frontignan vorkommenden Strandpflanzen: Salicornia europaea, Salsola tragus, Salsola Kali, Statice limonium, Atriplex portulacoïdes etc. dargestellt, enthält nur 3 — 8 Proc. kohlensaures Natron.

d) Etwa gleichwerthig der Blanquette ist die im südlichen Russland viel gebrauchte Araxessoda, welche in Armenien auf der Araxeshochebene dargestellt wird.

e) Noch geringer als die vorstehende Sorte ist die Varechsoda (Tang- oder Algensoda; vergl. Seite 44), welche in der Normandie und der Bretagne aus verschiedenen Tangen, besonders dem Blasentang (goëmon, fucus vesiculosus) bereitet wird. Gegenwärtig fabricirt man jährlich gegen 60,000 Ctr. Varech, diese geben bei der Verarbeitung

6000 Ctr. schwefelsaures Kali,
6800 ,, Chlorkalium,
9000 ,, Kochsalz,
680 ,, Jod (oder eine äquivalente Menge Jodkalium),
$4^1/_2$ Ctr. Brom [1]).

Golfier-Besseyre [2]) fand bei der Untersuchung von 34 Varechsorten in 100 Theilen der rohen Soda 25—26 Proc. lösliche Salze; diese bestanden bei der einen Sorte in 100 Theilen aus

schwefelsaurem Kali	10,94
unterschwefligsaurem Natron	2,33
schwefelsaurem Natron	26,54
Chlornatrium	40,10
kohlensaurem Natron	1,16
Chlorkalium	18,93
	100,00

Durchschnittlich findet sich im Varech 0,60 Proc. Jod [3]).

f) Mit der Varechsoda ziemlich gleichwerthig ist der Kelp, den man an den Küsten Grossbritanniens (in Schottland, Irland und auf den Orkneiinseln) aus verschiedenen Tangarten (vergl. Seite 44) darstellt. 480 Ctr. getrocknete See- und Strandpflanzen liefern gegen 20 Ctr. Kelp und diese nur 50—100 Pfund kohlensaures Natron. Trotz des so geringen Sodagehaltes waren vor der Einführung der Sodafabrikation aus Kochsalz allein auf den Orkneyinseln gegen 20,000 Personen mit

1) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 192.
2) Journal für prakt. Chemie LIV p. 263.
3) Vergl. die Zusammensetzung des Varech's aus der Normandie p. 45.

der Kelpgewinnung beschäftigt. Gegenwärtig wird, wie Seite 43—48 ausführlich geschildert wurde, der Kelp hauptsächlich auf Kalisalze (Chlorkalium, schwefelsaures Kali) und auf Jod verarbeitet. Brown[1]) fand in Kelp von den Orkneyinseln

Unlösliches	29,74	darin von wesentlichen Bestandtheilen	Kohlensaures Natron	5,31
Lösliches	63,46		Schwefelsaures Natron	3,60
	100,00		Schwefelsaures Kali	4,53
			Chlornatrium	19,33
			Chlorkalium	26,49
			Jodmagnesium	0,32
			Kohlensauren Kalk	2,59
			Phosphorsauren Kalk	10,55
			Calciumoxysulfuret	1,09

g) Unter den Sodasorten vegetabilischer Abkunft ist auch die aus der Zuckerrübe stammende Soda anzuführen, die bei der Verarbeitung der Schlempekohle der Rübenmelassebrennereien neben Potasche (vergl. Seite 35) in grosser Menge auftritt. Sie enthält (nach den 1868 von Tissandier ausgeführten Analysen) stets einige Procente kohlensauren Kalis. In der Melassenasche kommen nach Heidenpriem

auf	51,72	47,67	50,38 Proc.	Kali
	8,00	11,43	8,29 ,,	Natron
im Durchschnitt auf			49,9 ,,	Kali
mithin			9,27 ,,	Natron.

Die Produktion von Rübensoda mag somit, wenn man die Erzeugung von Potasche aus Rübenmelasse auf 240,000 Ctr. anschlägt, in Frankreich, dem Zollverein, in Oesterreich und Belgien, etwa jährlich 50,000 Ctr. betragen.

§. 95.

γ) Auf chemischem Wege dargestellte Soda.

Geschichte der Sodafabrikation.

Der geringe Gehalt der französischen Sodasorten an kohlensaurem Natron versetzte Frankreich viele Jahre hindurch in eine grosse Abhängigkeit von Spanien. Alle die zahlreichen Methoden, die von den französischen Chemikern ausfindig gemacht wurden, aus dem Kochsalze eine der Barilla an Wohlfeilheit und Güte gleichkommende Soda zu liefern, führten zu keinem Resultate und ein Preis von 2400 Livres, welchen die Pariser Akademie der Wissenschaften im Jahre 1775 für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, wurde nicht errungen, ob-

1) Journal für prakt. Chemie LVIII p. 232. Kelpanalysen von J. Lamont siehe Seite 45.

gleich es an Bewerbern nicht fehlte. Der erste Bewerber, der erste überhaupt, der das Problem der industriellen Sodabereitung auf chemischem Wege zu lösen versuchte, war 1788 der Pater Malherbe (von den Benediktinern). Er bediente sich des Glaubersalzes, des metallischen Eisens und der Holzkohle, welche Materialien in einem Flammenofen calcinirt wurden. Die calcinirte Masse lieferte beim Auslaugen Soda. Mit welchem Erfolge das Verfahren ausgebeutet werden konnte, zeigt der Umstand, dass bereits im Jahre 1779 der Techniker Alban in Javelle bei Paris eine Sodafabrik gründete, die das Verfahren von P. Malherbe befolgte. Man weiss nicht, aus welchen Gründen, aber beim Ausbruch der französischen Revolution bestand die Fabrik nicht mehr. Das Verfahren jedoch, von Dumas[1]) von Neuem der Aufmerksamkeit der technischen Chemiker empfohlen, ging nicht verloren, sondern trat in verbesserter Gestalt (durch E. Kopp[2])) im Jahre 1855 wieder auf, um in einer englischen Fabrik adoptirt und mit Vortheil ausgebeutet zu werden. Den theoretischen Theil des Malherbe-Kopp'schen Sodabildungsprocesses hat A. Stromeyer[3]) im Jahre 1858 in einer geistvollen Arbeit zu erörtern versucht.

Guyton de Morveau und Carny errichteten im Jahre 1782 zu Croisic (in der Picardie) eine Fabrik, in welcher (nach einem von Scheele 1775 entdeckten Verfahren) Soda aus einem befeuchteten Gemisch von Kochsalz und Kalk der Luft ausgesetzt wurde, wo nach einiger Zeit die Soda als Ausblühung auf der Oberfläche erschien. Nach kürzester Frist ward jedoch das neue Etablissement von fiskalischen, durch das Salzmonopol hervorgerufenen Maassregeln betroffen, die den Untergang der Fabrik nach sich zogen. Es ist zu vermuthen, dass auch ohne jene Zwischenfälle das nicht fördernde und kostspielige Verfahren erhebliche Finanzresultate nicht zu Tage gefördert haben würde.

Ein anderer Vorschlag rührt von De la Metherie (1789) her. Nach ihm soll man Glaubersalz mit Kohle glühen, wodurch schweflige Säure entweichen und kohlensaures Natron auftreten sollten, während in Wirklichkeit Schwefelnatrium auftritt. Trotz der irrigen Interpretation des Vorganges trug das Verfahren dennoch den Keim der Methode in sich, welche, wie wir bald sehen werden, die Grundlage der heutigen Sodafabrikation, ja man könnte sagen, der gesammten, auf chemische Grundsätze basirten Industrie ist. Es sei bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt gelassen, dass länger als ein halbes Jahrhundert nach De la Metherie einer der grössten Chemiker aller Zeiten vorschlug, durch Calcination eines Gemenges von Glaubersalz mit Sägespänen

1) Dumas, Handbuch der angew. Chemie, 1832, Vol. II p. 492.
2) Jahresbericht 1855 p. 56; 1856 p. 62.
3) Annal. der Chemie u. Pharm. CVII p. 333; Jahresbericht 1858 p. 102.

Soda darzustellen, in welchem Falle die durch Verbrennen des Holzes entstandene feuchte Kohlensäure das Schwefelnatrium in Soda umwandeln sollte.

Eine dritte Sodafabrik, die bereits vor dem Ausbruche der französischen Revolution im Betriebe war, ist die von Athenas in Paris, in welcher Kochsalz zuerst mittelst Eisenvitriol, später durch Rösten mit Schwefelkies oder kieshaltiger Braunkohle in Glaubersalz und letzteres hierauf nach der Methode des P. Malherbe in Soda übergeführt wurde.

Keine dieser Fabriken, obgleich es an Kapital und Intelligenz — die hervorragendsten Chemiker Frankreichs liehen dem neuen Gewerbszweige ihre Unterstützung — nicht gebrach, prosperirte, keine vermochte Soda massenhaft auf den Markt zu bringen, kein Produkt konnte an Qualität und Preis mit der aus Spanien importirten Soda aus Strandpflanzen concurriren, und schon fürchtete man den Untergang der neuen Industrie. Da betrat die industrielle Arena ein Mann, dessen Namen für alle Zeiten auf das innigste mit dem Wohl und Wehe der Sodafabrikation verknüpft ist, dem man längst in England, Frankreich und in Deutschland hätte eherne Monumente errichten müssen, wenn Verdienst und Dankbarkeit correlate Begriffe wären. Wir sprechen von Nicolas Leblanc, geb. zu Issoudun im Jahre 1753.

Die Geschichte Leblanc's, eines der wichtigsten Blätter in der Entwickelungsgeschichte der Industrie bildend, welche gegenwärtig ein Kapitel in der Weltgeschichte zu beanspruchen das Recht hat, bestätigt nur zu sehr, wie kummervoll im Allgemeinen das Loos derer fällt, die sich durch die nützlichsten Entdeckungen auf dem Gebiete des Wirthschaftslebens um die Menschheit Verdienste erworben. Gutenberg hatte nichts von seiner Erfindung als gerichtliche Executionen und kärglichen Lohn im Dienste eines andern. Kepler ging elend zu Grunde. Friedrich List endete in Verzweiflung durch Selbstmord in den Alpen. Wer erhielt den Lohn für die Impulse, welche James Watt's gewaltige Erfindung dem wirthschaftlichen Leben der Völker gegeben, wer den Lohn für die unsterblichen Leistungen eines Hargreaves, eines Arkwright, eines Wyatt, eines Crompton, eines Jacquard — Leistungen, in welchen der Fortschritt ganzer Zeiten sich verkörpert? Und Leblanc? Er machte leider keine Ausnahme! Obgleich er als Schöpfer der Sodaindustrie den Nationalwohlstand um Millionen erhöht, gebrach es ihm selbst an Brod. Gebrochen an Leib und Seele endete er im Jahre 1806 im Armenhause und zwar durch seine eigene Hand! Napoleon III. hat es in der zweiten Hälfte des laufenden Jahrhunderts unternommen, an den Enkeln Leblanc's die Schuld zu sühnen, die Frankreich seit fünfzig Jahren auf sich geladen.

Leblanc war Leibchirurg des Herzogs von Orleans, der später

als Egalité eine unrühmliche Rolle in der französischen Revolution spielte, und beschäftigte sich eifrig mit chemischen Arbeiten. Durch die von der Akademie der Wissenschaften ausgeschriebene Preisfrage veranlasst, gab er sich auch mit Versuchen über die Umwandelung des Kochsalzes in Soda ab. Er sagt in seiner Concurrenzschrift [1]: „Meine Versuche haben mir gezeigt, dass die bisher bekannt gewordenen Verfahren unvollständig, ungenügend oder zu kostspielig seien. Der Bürger Lamétherie veröffentlichte kürzlich im *Journal de physique* seine Beobachtungen über die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Calciniren desselben mit Kohle und sprach dabei aus, wie er glaube, dass weitere Versuche ohne Zweifel das Mittel zur vollständigen Zersetzung des Glaubersalzes an die Hand geben würden. Ich fasste diese Idee auf und fand, dass ein Zusatz von kohlensaurem Kalk das Problem vollkommen löse; ich theilte Lamétherie meinen Erfolg mit, denn ich verdanke das günstige Ergebniss meiner Versuche seinen Beobachtungen, welche die Veranlassung meiner Arbeit waren.“ Wie aus den von Dumas im Jahre 1856 angestellten Untersuchungen folgt, machte Leblanc im Jahre 1789 dem Herzog von Orleans den Vorschlag, das neue Verfahren der Sodafabrikation fabrikmässig auszubeuten. Ehe der Herzog jedoch auf diese Vorschläge einging, erbat er sich ein Gutachten von d'Arcet, Professor der Chemie am Collège de France in Paris, welches, nachdem das Verfahren von d'Arcet's Assistenten, Dizé probirt und für vortheilhaft erkannt worden war, in folgender Weise ausgestellt wurde: „Der Unterzeichnete, Professor der Chemie am Collége roïal de France etc., bezeugt, dass das beiliegend beschriebene Verfahren genau das nämliche ist, welches unter meinen Augen und zu wiederholten Malen im Kleinen wie im Grossen erfolgreich ausgeführt wurde; man zersetzt durch den Process das Kochsalz und stellt dadurch die Base oder die Soda im Zustande grosser Reinheit dar. Eben so bezeuge ich, dass durch das nämliche Verfahren mit Leichtigkeit Salmiak [2]) fabricirt werden kann. Paris, d. 24. März 1790. D'Arcet.“ Auf dieses Zeugniss hin fand sich der Herzog von Orleans bereit, für das Unternehmen, mit welchem eine unter der Leitung von Dizé stehende Bleiweissfabrik verbunden werden sollte, Geld zu bewilligen. Er verpflichtete sich, in die Hände eines gewissen Shée, welcher als Rentenverwalter des Herzogs auftritt, 200,000 Livres zu deponiren. Leblanc sollte eine Besoldung von 4000 Liv., Dizé eine solche von 2000 Liv. erhalten, sobald der Antheil an dem Gewinn sich nicht auf die Höhe der genannten Summen beliefe. Dem Herzoge

1) Compt. rend. 1856 XLII p. 557.

2) In seiner Beschreibung des neuen Verfahrens empfiehlt nämlich Leblanc die bei der Umwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz sich entwickelnde Salzsäure behufs der Salmiakdarstellung in Ammoniakflüssigkeit zu leiten.

sollte sein Kapital mit 10 Proc. Verzinsung von dem ersten Gewinn des Unternehmens zurückgezahlt werden. In der Folge sollte eine Vertheilung des Gewinns stattfinden in der Weise, dass $^9/_{20}$ der Herzog, $^9/_{20}$ Leblanc und Dizé und $^2/_{20}$ Shée bekämen. Am 25. September 1791 erhielt Leblanc vom Comité d'Agriculture et du Commerce de l'Assemblée nationale ein Patent auf sein Verfahren für fünfzehn Jahre.

Die Fabrik wurde in Saint-Denis (oder Franciade) angelegt und der Erfolg sprach für die Güte des Verfahrens und der zweckmässigen Leitung.

Da führten die Ereignisse der Revolution zur Beschlagnahme der Güter des Herzogs und auch der Sodafabrik.

Zu der nämlichen Zeit verlangte der Wohlfahrtsausschuss auf den Antrag des Bürgers Carny hin, der Mitbesitzer der oben erwähnten Sodafabrik in Croisic war, in welcher Glaubersalz mittelst Kochsalz und Schwefelkies erzeugt wurde, dass alle Geheimnisse in Hinsicht auf Sodafabrikation im Interesse des Vaterlandes Gemeingut werden sollten. Das bezügliche Dekret (1793) lautet: „In Erwägung der Pflichten der Republik, welche ihr gebieten, die Kraft der Freiheit mit aller Macht auf alle Gegenstände zu lenken, welche die Basis der wichtigsten Industriezweige bilden, Pflichten, welche ihr ferner gebieten, die Fesseln der Handelsabhängigkeit abzustreifen und aus ihrem eigenen Schoosse Alles, was die Natur darin niedergelegt hat, an das Tageslicht zu fördern, ebenso um die gehässigen Zwangsmittel zu entkräften, als um die Gaben des Bodens und der Gewerbthätigkeit in Anspruch zu nehmen: in Erwägung Dessen ist beschlossen und sind alle Bürger gehalten, alle ihnen bekannten Mittel und Wege der Sodaerzeugung binnen zwei Dekaden bei einer besondern Commission zum Besten des Staates und mit Hintansetzung aller besondern Vortheile und Privatspekulationen niederzulegen." Die Commission bestand aus den Herren Lelièvre, Pelletier, Giroud und d'Arcet. Leblanc und Dizé beeilten sich der Aufforderung Folge zu leisten und ihr Verfahren der Oeffentlichkeit preiszugeben. Eben so ausser Carny noch Alban (Nachfolger von P. Malherbe), Athenas und der Eigenthümer des von Lamétherie herrührenden Fabrikationsverfahrens, Ribeaucourt. Dazu kam noch das inzwischen in Frankreich bekannt gewordene, im Jahre 1775 entdeckte Verfahren des schwedischen Chemikers Scheele, Kochsalz durch Bleiglätte in Soda überzuführen. In dem amtlichen Berichte der Commission [1]), welche die sechs verschiedenen Methoden zu prüfen hatte, sind die Vorzüge des Leblanc'schen Verfahrens vor den meisten andern Methoden hervorgehoben, doch ist es für die Ge-

1) Bullet. des sciences, par la société philomat. de Paris Tom. I (de Juillet 1791 à Ventose An VII) p. 77.

schichte der Sodafabrikation von Wichtigkeit, dass die Commission die Methode von P. Malherbe und Athenas für die ökonomisch-vortheilhafteste hielt, besonders, wenn man Pyrite oder schwefelkieshaltige Braunkohlen zur Ueberführung des Kochsalzes in Glaubersalz verwende!

Leblanc war durch die Beschlagnahme der Fabrik in Saint-Denis und das Bekanntwerden seines Verfahrens in bittere Armuth versetzt und obgleich das Gouvernement ihm später die Fabrik zurückgab und mehrere Minister des Innern, so wie die *Société d'encouragement pour l'industrie nationale* namhafte Unterstützungen an Geld ihm zukommen liessen, gelang es doch nicht, die Fabrik in Betrieb zu setzen. Er starb — wie oben erwähnt — im Jahre 1806.

Mit ihm ging jedoch nicht sein Verfahren zu Grunde. Denn bereits im Jahre 1806 entstehen Sodafabriken, die eine von Parjin in der Meierei „*à la folie*“ zu Nanterre bei Paris, die andere in Dieuze in Lothringen, und schon bringt die Pariser Industrieausstellung des nämlichen Jahres Spiegel aus der Fabrik zu Saint-Gobain, zu deren Herstellung künstliche Soda, nach Leblanc's Verfahren erhalten, verwendet worden war. Später trug D'Arcet zur Verbesserung der Methode wesentlich dadurch bei, dass er den ursprünglichen rechtwinkligen Ofen Leblanc's in einen elliptischen überführte. Seitdem entwickelte sich die Sodafabrikation in Frankreich von Jahrzehnd zu Jahrzehnd immer mehr und mehr und fasste Wurzel zu Rouen, Lille, Marseille, Thann, Chauny, Lyon, Paris und Ribecourt.

In England wurde das Leblanc'sche Verfahren durch W. Losh[1]) (geb. 1770, gest. 1861) bekannt, im Grossen aber zuerst 1823 durch James Muspratt ausgebeutet. Welch enormen Aufschwung die englische Sodafabrikation in verhältnissmässig kurzer Zeit genommen und in welchem Grade dadurch der Preis der Soda sich erniedrigte, ergiebt sich aus nachstehenden Daten[2]):

1814 kostete die Tonne (= 20 Ctr.) krystall. Soda 60 Pfd. St., calcin. Soda — Pfd. St.

1824 kostete die Tonne (= 20 Ctr.) krystall. Soda 15 Pfd. St., calcin. Soda 24 Pfd. St.

1861 kostete die Tonne (= 20 Ctr.) krystall. Soda 4½ Pfd. St., calcin. Soda 8 Pfd. St.

1865 kostete die Tonne (= 20 Ctr.) krystall. Soda 4 Pfd. St., calcin. Soda 7½ Pfd. St.

In Deutschland wurde unsers Wissens zuerst um das Jahr 1828 in der chemischen Fabrik von Hermann u. Sohn in Schönebeck

1) William Gossage, History of the Soda Manufacture, Liverpool 1863 p. 10.

2) Gegenwärtig (1869) giebt es in Grossbritannien gegen 60 Sodafabriken, worin jährlich gegen 5 Millionen Centner Soda producirt werden. Der Verbrauch an Schwefelsäure zur Sodabereitung beläuft sich auf über 350,000 Tonnen.

Soda nach Leblanc's Verfahren dargestellt. Im Jahre 1843 betrug die jährliche Produktion der Fabrik jedoch nicht viel mehr als 200 Tonnen [1]). In chronologischer Hinsicht die zweite Sodafabrik war wol die von Pfeiffer, Schwarzenberg u. Co. in Cassel, ihr folgte die von Sybel u. Comp. bei Barmen, dann eine Fabrik in Duisburg, eine im Schwarzwalde u. s. f. [2]). Ungeachtet der seit 1860 etwa durch das Erschliessen mächtiger Steinsalzlager in Stassfurt, in Erfurt, durch zweckmässigere Benutzung der bekannten Lager am Neckar, in Südbayern, in den Rheinlanden und in Westfalen, niedrigeren Salzpreise, producirt der Zollverein doch bei weitem noch nicht die Hälfte seines Bedarfes. Was Oesterreich betrifft, so entwickelt sich die Sodafabrikation in diesem mit Steinsalz, Schwefelkies und Kohle reichlich versehenen Reiche in keiner den Bedürfnissen entsprechenden Weise. Im Jahre 1824, als man in andern Kulturstaaten die hohe wirthschaftliche Bedeutung des Leblanc'schen Sodafabrikationsverfahrens längst erkannt, konnte St. von Keess [3]) noch die Behauptung aussprechen: „Da die Soda, ausser dem Glase, keinen sehr ausgedehnten Gebrauch hat, so scheint die Bereitung derselben, wenigstens bis jetzt, nicht am Platze zu sein.“ Im Jahre 1861 betrug nach amtlichen Veröffentlichungen [4]) die Menge der producirten Soda (der künstlichen und der natürlichen) in Oesterreich nur 7500 Tonnen [5])! Seitdem hat die Sodaerzeugung

1) Amtl. Bericht der Gewerbsausstellung in Berlin 1844; Berlin 1846, Bd. II, 2. Abtheil. p. 17.

2) Es ist zu bedauern, dass die Verfasser der Ausstellungsberichte über die Chemikalien der Ausstellungen zu München (1854), Paris (1855), London (1862) und Paris (1867) über die statistischen Verhältnisse der Sodafabrikation in Deutschland keine oder nur dürftige Angaben brachten.

3) St. von Keess, Darstellung des Fabriks- und Gewerbewesens, Wien 1824, Theil I p. 632.

4) J. Arenstein, Oesterreich auf der internationalen Ausstellung 1862; Wien 1862, p. 17.

5) In der Industriestatistik der österreich. Monarchie für das Jahr 1858, Wien 1861, Heft III p. 83 finden sich über die statistischen Verhältnisse der österreichischen Sodafabrikation folgende Notizen: Die erste Sodafabrik wurde auf Grundlage des billigen Bezuges des Wieliczkaer Steinsalzes und der mährisch-schlesischen Steinkohlen zu Hruschau in Mähren begründet. Unter ähnlichen Verhältnissen entstand die Sodafabrik zu Petrowitz in Schlesien. Beide Etablissements stehen noch heute in regem Betriebe. Dagegen sind zwei Fabriken (zu Triest und Fiume) von der Erzeugung der Soda wieder abgegangen. Eine dritte ältere chemische Fabrik (zu Hall) beschränkt sich auf die Erzeugung geringer Mengen von Soda, da sie ihr Augenmerk bei der Salzverarbeitung vorzüglich auf die Produktion von Salzsäure und Chlorkalk richtet. Eine vierte Fabrik (zu Prag) beschäftigt sich neben der Erzeugung anderer chemischer Produkte auch mit der Darstellung von Soda. Eine fünfte Sodafabrik, basirt auf die Verarbeitung zollfrei eingeführten Salzes (aus Preussen) und auf den Absatz an die böhmischen Glasfabriken, wurde im Jahre 1856 zu Aussig in Böhmen gegründet und für eine Erzeugung von 70,000 Zollcentnern Soda und Aetznatron, dann 120,000 Zollcentnern Glaubersalz und

in Oesterreich einen gewissen Aufschwung genommen (die rühmlichst bekannte chemische Fabrik in Aussig producirte 1866 75,000 Ctr. calcinirte Soda, 36,000 krystallisirte und 10,000 Ctr. kaustische Soda), doch betrug die Einfuhr 1866 noch 132,800 Ctr.

Die Grösse der Sodaproduktion (nach Leblanc's Process) ist gegenwärtig (1869) ungefähr folgende:

Grossbritannien	5,123,000 Ctr.
Frankreich	2,320,000 ,,
Zollverein	1,506,000 ,,
Belgien, Oesterreich und die übrigen Länder	1,633,000 ,,
	10,582,000 Ctr.

§. 96.

Regesten der Sodafabrikation.

Obgleich in allen Industriestaaten die Soda allgemein aus Kochsalz oder aus Sulfat nach Leblanc's Process dargestellt wird, so ist es nicht uninteressant, alle die Vorschläge einer kritischen Prüfung zu unterwerfen, die seit etwa einem Jahrhundert bis auf die Gegenwart gemacht worden sind, um auf chemischem Wege Soda darzustellen.

Die natronhaltigen Rohstoffe, die hierzu verwendet werden, sind
1) Kochsalz; 2) Glaubersalz oder Sulfat; 3) Natronsalpeter;
4) Kryolith und 5) Natronfeldspath.

I. Soda direkt aus Kochsalz.

1) Mittelst Bleioxyd. Im Jahre 1773 fand Scheele, dass das Kochsalz durch Bleiglätte eine Zersetzung erleide. Eine Kochsalzlösung durch eine Schicht von Bleiglätte filtrirt, werde zu Aetznatron, das an der Luft in Soda übergehe. Diese Beobachtung wurde 1775 bekannt, wo sie T. Bergman in seinen Anmerkungen zu H. T. Scheffer's Vorlesungen über Chemie [1]) als von Scheele herrührend bezeichnet. In England wurde — wie Kirwan 1782 [2]) mittheilt —

15,000 Zollcentnern Chlorkalk eingerichtet, wobei eine Produktion von 150,000 Zollcentnern Salzsäure als Nebenprodukt sich ergeben würde. Im Jahre 1858 hatte dieses Etablissement noch nicht seine volle Thätigkeit entfaltet. Die genannten fünf Fabriken haben im Jahre 1858 eine Menge von 51,374 Zollcentnern krystallisirter und calcinirter Soda erzeugt. Ein weiterer Betrag von 154,426 Zollcentnern wurde im genannten Jahre aus dem Auslande (Zollverein und England) bezogen, und zwar für den inländischen Verbrauch, da dieser bedeutenden Einfuhr nur eine Ausfuhr von 739 Zollcentnern Soda gegenübersteht.

1) H. T. Scheffer, Vorlesungen über Chemie; übersetzt von Weigel, Greifswalde 1779, p. 131.

2) Kirwan, Neue Entdeckungen in der Chemie. IV. 1782, p. 278.

zuerst nach diesem Principe Soda fabricirt. Den nebenbei erhaltenen gelben Rückstand verwendete man als gelbe Farbe. Das nämliche Verfahren liess sich 1787 Turner[1]) für England patentiren, wobei das Hauptprodukt jedoch das basische Chlorblei (Turners-Gelb, Patentgelb) blieb und das Natron nur als Nebenprodukt betrachtet wurde. Mehrere Chemiker sprachen sich gegen das neue Verfahren aus, so Göttling (1781) und Achard (1784). Ein günstiger Bericht dagegen liegt aus dem Jahre 1793 vor, wo der Wohlfahrtsausschuss in Paris neben fünf anderen Sodafabrikationsverfahren auch über das auf die Zersetzung des Kochsalzes durch Bleiglätte basirte sich auszusprechen hatte. Es ist als von Chaptal und Bérard[2]) herrührend aufgeführt. Im Jahre 1840 hielt es Anthon in Prag auf Grund angestellter Versuche für nicht unwahrscheinlich, „dass sich nach diesem Principe mit Vortheil fabrikmässig werde arbeiten lassen.“ Derselben Ansicht schien sich W. Stein 1857[3]) noch zuzuneigen. — Das nämliche Verfahren der Sodafabrikation ist übrigens auch auf die Namen Curaudau[4]) in Frankreich, und Watt und Thebutt[5]) in England patentirt worden.

2) mittelst Potasche. Bergman war, so viel man weiss, der erste, der die Zersetzbarkeit einer Kochsalzlösung durch Potasche constatirte und nachwies, dass beim Abdampfen der Lauge zuerst Chlorkalium und dann Soda anschiesse. Die erste ausführliche Beschreibung des Verfahrens rührt dagegen vom Hofapotheker Meyer in Stettin (1784[6])) her. Dieselbe Methode empfahl Samuel Hahnemann (1787[7])), ferner die Chemiker Wiegleb und Westrumo[8]), Kastelleyn[9]) und Remler[10]). Nicht unerwähnt darf bei dieser Gelegenheit bleiben, dass nach dem gleichen Verfahren Bischoff[11]) in Lausanne zweifach-kohlensaures Natron darzustellen suchte, indem er in eine wässrige Lösung von gleichen Aequivalenten Potasche und Kochsalz Kohlensäuregas leitete, wo Natronbicarbonat sich abschied und Chlorkalium in der Mutterlauge blieb.

3) mittelst Aetzkalk. Scheele[12]) nahm 1773 wahr, dass

1) Cronstedt, System der Mineralogie, London 1788, p. 333.
2) Vergl. Loysel, Anleitung zur Glasmacherkunst, Frankfurt 1802, Bd. I p. 219; II p. 36.
3) Prechtl's Supplemente, Stuttgart 1857, Bd. I p. 510.
4) Journ. de phys. 1792 Août p. 108.
5) 1821 u. S. Rowbotham 1867.
6) Crell's chem. Annal. 1784 II p. 126.
7) Loysel II p. 38.
8) Crell's chem. Annal. 1787 II p. 387.
9) Crell's chem. Annal. 1797 I p. 39.
10) Göttling's Almanach 1785 p. 73.
11) Dingl. polyt. Journ. IV p. 380.
12) Vetensk. Acad. Handling. 1779 XL p. 158—160.

aus einem feucht gehaltenen Gemisch von Kochsalz und Aetzkalk an der Luft nach einigen Wochen Soda efflorescire. Auf diese Beobachtung hin, die, wie es scheint, unabhängig von Scheele auch von den französischen Chemikern Proust, Pelletier und Deyeux gemacht wurde, erhielten Guyton-Morveau und Carny 1782 ein französisches Privilegium der Sodabereitung, welches in der That, obgleich ohne erhebliches Ergebniss, kurze Zeit zu Croisic in der Picardie ausgebeutet wurde. — Aus einer Lösung von Kochsalz schlägt eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kalk Natronbicarbonat nieder, eine Reaction, durch welche in der Natur die Bildung von Sodaefflorescenzen auf kochsalzhaltigem Terrain vor sich zu gehen scheint.

4) Mittelst kohlensaurem Ammoniak. Hemming, Dyar, Grey und Harrison[1]) nahmen 1838 in England ein Patent auf die Zerlegung von Kochsalz durch zweifach-kohlensaures Ammoniak, wobei Natronbicarbonat sich ausscheidet und Salmiak in Lösung bleibt. Das Natronbicarbonat wird erhitzt, um es in Soda zu verwandeln; die dabei entweichende Kohlensäure wird zur Ueberführung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak in zweifach kohlensaures Salz benutzt. Dieselbe Methode wurde Türck[2]) und den Herren Schloesing und Rolland (Vorständen der kaiserlichen Tabakmanufactur in Paris)[3]) im Jahre 1854 patentirt. Dieses Verfahren wurde längere Zeit in Puteaux bei Paris fabrikmässig ausgeübt[4]). Die erste Operation besteht darin, Ammoniak und Kohlensäure auf Kochsalzlösung einwirken zu lassen. Man wendet hierzu an auf 100 Theile Wasser 30—33 Theile Kochsalz, $8^1/_2$—10 Theile Ammoniak und Kohlensäure im Ueberschuss. Die Absonderung des unlöslich ausgeschiedenen zweifach kohlensauren Natrons von der Flüssigkeit bildet die zweite Operation. Man bewirkt dieselbe mittelst eines Centrifugalapparates. Soll die Soda vollkommen rein werden, so wäscht man das Salz im Centrifugalapparate mit einer Lösung von zweifach kohlensaurem Natron. Die dritte Operation, das Calciniren des zweifach kohlensauren Natrons und die dadurch bewirkte Ueberführung in Soda wird in einem Cylinder aus Eisenblech ausgeführt. Die entweichende Kohlensäure wird aufgefangen. Die vierte und fünfte Operation bezwecken die Wiedergewinnung der Kohlensäure und des Ammoniaks aus der Flüssigkeit, von welcher das Natronbicar-

1) E. F. Leuchs, Fabrikation des Natrons 1844 p. 116 und Karsten, Salinenkunde 1847 Bd. II p. 280.

2) Barreswil et Girard, Dictionnaire de chimie industrielle Paris 1861 Tome I p. 235.

3) Jahresbericht 1855 p. 60.

4) Eine ausführliche Beschreibung des Schloesing-Rolland'schen Sodaverfahrens geben die Annal. de chimie et de phys. 1868 Mai (4) XIV p. 5—63.

bonat durch den Centrifugalapparat getrennt worden ist. Man erhitzt die Flüssigkeit erst für sich in einem Kessel, wobei Kohlensäure und Dämpfe von kohlensaurem Ammoniak entweichen. Diese leitet man durch einen Cylinder, in welchem eine gleichartige kalte Flüssigkeit über Koks herabrinnt. Diese Flüssigkeit absorbirt dabei die Ammoniakdämpfe, lässt aber die Kohlensäure weiter gehen, welche aufgefangen wird. Die Flüssigkeit wird darauf mit Kalkmilch erhitzt, so dass das Ammoniak ausgetrieben wird. Nachdem die Flüssigkeit von Kohlensäure und Ammoniak befreit ist, wird sie durch Absetzenlassen geklärt und dann das noch darin enthaltene Kochsalz durch Abdampfen wieder gewonnen, was die sechste Operation bildet. — Nach Versuchen von Heeren (1858)[1]) ist vorstehendes Verfahren mehr zur Darstellung von doppelt-kohlensaurem Natron, als von Soda geeignet, doch sollen neuerdings (durch die Bemühungen von Margueritte und de Sourdeval) Verbesserungen Platz gegriffen haben, in der Anwendung des Principes der Dephlegmation der Alkoholdämpfe zur Extraction des kohlensauren Ammoniaks bestehend, welche dem Verfahren Zukunft zu sichern scheinen. Die im Jahre 1858 von Th. Bell[2]) aufgefundene und in England patentirte Darstellungsart kommt auf das nämliche Princip hinaus.

5) Mittelst Magnesiabicarbonat. Nach W. Weldon[3]) bringt man 1 Aequiv. Kochsalz und 1 Aequiv. Magnesia (oder kohlensaure Magnesia als Magnesit oder auch vielleicht in Form von Dolomit) in einem starken Gefäss mit einer kleinen Menge Wasser zusammen und pumpt dann Kohlensäuregas hinein. Es bildet sich Magnesiabicarbonat, welches sofort Kochsalz unter Bildung von sich abscheidendem Natronbicarbonat und gelöst bleibendem Chlormagnesium zersetzt. Das durch Waschen mit kaltem Wasser von allem Chlormagnesium befreite Natronbicarbonat wird durch Erhitzen in Soda übergeführt, wobei die entweichende Kohlensäure wieder verwendet wird.

6) Mittelst Oxalsäure. Die Versuche über die Zersetzbarkeit des Kochsalzes durch Oxalsäure zerfallen in zwei Kategorien, α) in solche, bei welchen die Oxalsäure verloren geht und β) in diejenigen, bei denen die Oxalsäure wieder erhalten wird. Die Versuche der ersten Kategorie haben für den technischen Chemiker kein Interesse. Es sei daher nur die von v. Kobell nachgewiesene Zersetzung des Kochsalzes durch Oxalsäure in der Glühhitze erwähnt, wobei kohlensaures Natron gebildet wird und Kohlenoxyd und Salzsäure entweichen. Die Versuche der Abtheilung β, bei welchen die Oxalsäure wieder gewon-

1) Jahresbericht 1858 p. 97.
2) Rep. of patent-invent. Juny 1858 p. 463; Jahresbericht 1858 p. 102.
3) Mechanic's Magazine 1866 p. 164.

nen wird, gründen sich sämmtlich auf die Schwerlöslichkeit des zweifach oxalsauren Natrons in Wasser und werden auf die Weise ausgeführt, dass man eine concentrirte Lösung von Kochsalz mit überschüssiger Oxalsäurelösung fällt und das oxalsaure Natron durch Kochen mit Kalkmilch in oxalsauren Kalk (aus welchem man die Oxalsäure wieder abscheidet) und Aetznatron überführt. Samuel liess sich vorstehendes Verfahren 1838 für England patentiren. Anthon fand bei Versuchen im Jahre 1840, dass die Methode nicht vortheilhaft sei, einmal sei (nach dem damaligen Stande der Sache) die Oxalsäure zu theuer, das andere Mal werde durch Kreide nur der vierte Theil des oxalsauren Natrons zersetzt. Bei Versuchen, die ich anzustellen Gelegenheit hatte, fand ich, dass beim Kochen des zweifach oxalsauren Natrons mit Kreide, besser noch mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk (aus Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak) sich neutrales oxalsaures Natron bildet und die Hälfte der Oxalsäure als Kalksalz sich niederschlägt; kocht man dagegen mit einem Gemenge von Kalkmilch und kohlensaurem Kalk oder nur mit ersterer, so wird das oxalsaure Natron vollständig zersetzt. Hierin liegt also keine Schwierigkeit, auch nicht in dem Preise der Oxalsäure, welcher, wenn die von Possoz[1]) angegebene Methode der Darstellung angewendet wird, ein sehr niederer ist, sondern und hauptsächlich in der Verarbeitung des oxalsauren Kalkes und der zweckmässigen und wohlfeilen Wiedergewinnung der Oxalsäure. — Auf die Schwerlöslichkeit des zweifach oxalsauren Natrons gründet sich übrigens zum Theil Possoz's Verfahren der Oxalsäuredarstellung. Aus einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium lässt sich durch überschüssige Oxalsäure beinahe vollständig das Natron fällen — eine Beobachtung, von der vielleicht bei der Verarbeitung der Stassfurter und Kaluczer Sylvine und Carnallite, der Mutterlauge der Salinen und des Meerwassers Gebrauch gemacht werden kann.

7) Mittelst Kieselflusssäure. Spilsbury und Maugham liessen sich 1837 für England eine Methode der Sodafabrikation patentiren, nach welcher Kochsalzlösung mittelst Kieselflusssäure gefällt und das ausgeschiedene Kieselfluornatrium durch Kochen mit Kalkmilch in Aetznatron und Kieselfluorcalcium übergeführt wird. Anthon[2]) fand bei Versuchen, die er im Jahre 1840 anstellte, das Verfahren gut und auch billig. Das nämliche Verfahren liess sich 1858 Kessler[3]) für Frankreich patentiren. Die erforderliche Kieselflusssäure wird nach dem von Gay-Lussac angegebenen Verfahren durch Glühen eines Gemenges von Sand, Flussspath (oder Kryolith) und Kohle — eine

1) Jahresbericht 1858 p. 119, 427; 1862 p. 515; 1863 p. 492.
2) Jahresbericht 1863 p. 228.
3) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 30

Darstellungsart, die durch Ferdinand Bothe (in Saarbrücken) wesentlich verbessert, 1865 E. Karcher und C. M. Tessié du Motay[1]) in England sich patentiren liessen — erhalten. Das Kieselfluornatrium wird durch Kochen mit Kreide in Soda übergeführt. Die Benutzung der Kieselflusssäure zur Abscheidung der Alkalien aus ihrer wässrigen Lösung verdient alle Beachtung, wenn man die Möglichkeit der Gewinnung des Fluorsiliciums als metallurgisches Nebenprodukt zugiebt. Die Ergebnisse der von Bredberg[2]) (unter Mitwirkung von Holmgren und Fittinghoff) im Jahre 1829, und einige Jahre später von Berthier[3]) angestellten Versuche über die metallurgische Gewinnung des Fluorsiliciums bieten gegenwärtig ein erhöhtes Interesse dar[4]), nachdem das Problem der billigen Darstellung von Kieselflusssäure durch F. Bothe und Tessié du Motay (wie die Pariser Ausstellung des Jahres 1867 lehrte) gelöst worden ist. Das Fluorsilicium wird zu Grossblitersdorf bei Saargemünden (Moseldepartement) in einem Hohofen dargestellt[5]).

8) Mittelst Flusssäure. Nach Weldon[6]) lässt sich aus gesättigter Kochsalzlösung durch Flusssäure Fluornatrium niederschlagen, welches durch Aetzkalk in Aetznatron übergeführt wird.

9) Mittelst Thonerde. Seit der Zeit der Anwendung des Kochsalzes zur Sodafabrikation hat man sich unablässig bemüht, die intermediäre Sulfatbildung zu umgehen und aus Kochsalz direct Soda darzustellen. Von Chaptal und Bernard an, die 1793 gleich ihrem Vorgänger Scheele (1775) Bleioxyd zur Kochsalzzersetzung anwendeten, bis auf die der jüngsten Zeit angehörenden oben beschriebenen Versuche Kessler's hinab, der die Abscheidung des Natrons aus dem Kochsalze mit Hülfe von Kieselflusssäure auszuführen in Vorschlag brachte, ist wol keine Substanz, die entweder das Chlor aus dem Kochsalze unlöslich ausscheiden, oder mit dem Natron desselben eine unlösliche Verbindung einzugehen oder endlich unter Zuziehung der Elemente des Wassers die Salzsäure aus dem Kochsalz zu treiben vermag, zur Zersetzung des Kochsalzes unversucht geblieben. So ist denn auch die

1) Jahresbericht 1863 p. 277.

2) Journ. f. techn. und ökonom. Chemie 1831 Bd. XII p. 274—283.

3) Berthier, Traité des essais par la voie séche, Tome I p. 480 (deutsche Bearbeitung von C. Kersten, Leipzig 1835 Bd. I p. 424).

4) Die Bredberg'schen Versuche sind eigenthümlicher Weise von der gesammten Literatur Deutschlands unbeachtet gelassen worden. Die von Berthier sind theilweise angeführt in Percy, Metallurgy, London 1861 Vol. I p. 43 (in der von Fr. Knapp besorgten deutschen Ausgabe Bd. I p. 46), ferner, aber unvollständig, in Th. Scheerer, Lehrbuch d. Metallurgie, 1848 Bd. I p. 31.

5) Jahresbericht 1867 p. 221.

6) Jahresbericht 1866 p. 131.

Reihe an die Thonerde gekommen. Wie es scheint, war Tilghman[1]) in London der erste, welcher 1847 die Thonerde zur Sodafabrikation im Grossen anzuwenden in Vorschlag brachte. Die Thonerde (nach dem damaligen Stande der technischen Chemie nur durch Glühen von schwefelsaurer Thonerde darstellbar!) ward in Stücken von 10—12 Kilogr. in einen glühenden Cylinder von feuerfestem Thon gebracht und mit Wasserdampf gemischte Kochsalzdämpfe hindurchgeleitet. Letztere wurden durch Einleiten von Wasserdampf in eine gusseiserne Retorte, worin Kochsalz in glühendem Flusse sich befand, erhalten. Auf der einen Seite bildete sich Salzsäure, welche in einen Condensator strömte, auf der andern Seite eine natron-aluminathaltige Masse, welche ausgelaugt, getrocknet und aufs neue benutzt wurde. Aus der Lauge wurde mittelst Kohlensäuregas Soda und Thonerde erhalten. Das neue Verfahren erregte seiner Zeit grosses Aufsehen und würde vielleicht damals schon in die Industrie eingeführt worden sein, wenn man eine billige Thonerde — entweder natürliche, wie sie die Natur in dem Bauxit[2]) darbietet, oder künstliche, wie sie heutzutage z. B. in der Kryolithindustrie als Nebenprodukt auftritt — gekannt hätte, wenn ferner nicht zur Zersetzung der Kochsalzdämpfe durch die Thonerde Weissglut erforderlich gewesen wäre, ein für die Praxis immerhin höchst misslicher Umstand. So blieb die Angelegenheit ad acta gelegt, bis sie in Folge des Bekanntwerdens des Bauxits auf's neue ventilirt wurde. Wie es scheint, waren es die Techniker Lechatellier und Jacquemart, welche in der Aluminiumfabrik zu Nanterre bei Paris und später in der Fabrik zu Salyndres (unter der Direction von Usiglio) in den Jahren 1861 und 62 den Bauxit zur Fabrikation von Natronaluminat benutzten, indem sie das Thonerdemineral mit Kochsalz mischten und über das Gemenge in einem geschlossenen Gefässe oder besser noch in einem Flammenofen bei hoher Temperatur Wasserdampf leiteten. Welche Vorsichtsmaassregeln getroffen waren, um einer Verflüchtigung des Kochsalzes vorzubeugen, ferner auf welche Weise die Salzsäureverdichtung vor sich ging, endlich über die Ergebnisse ist nichts bekannt geworden. Thatsache ist nur, dass das von Morin in den Handel gebrachte Aluminat mittelst Glaubersalz, und nicht mittelst Kochsalz dargestellt ist. Vorstehenden Versuchen reiht sich ein Patent an, welches im Jahre 1863 einem der gründlichsten Kenner der chemischen Industrie Englands, W. Gossage[3]), ertheilt wurde. Der von ihm beschrie-

1) Repert. of patent-invent. 1847 Sept. p. 160; Dingler's polyt. Journ. CVI p. 196.

2) Jahresbericht 1865 p. 323, 333.

3) Dingl. polyt. Journ. CLXVIII p. 224; Jahresbericht 1863 p. 225.

bene Ofen dürfte aber sehr bald seine Unanwendbarkeit im Grossen beweisen. Trotzdem soll Gossage, wahrscheinlich mit einer wesentlich modificirten Ofenconstruction, im Grossen Soda aus Kochsalz mittelst Thonerde darstellen. Seine Methode hat das mit der von Tilghman herrührenden gemein, dass mit Kochsalzdämpfen gemischte Wasserdämpfe auf die erhitzte Thonerde einwirken. Bestätigt es sich, dass man nach demselben Principe auch Chlorkalium in kohlensaures Kali überzuführen vermag, so dürfte damit eine beachtenswerthe Methode der Verwerthung des Chlorkaliums aus den Carnalliten und Sylvinen, aus den Mutterlaugen von der Verarbeitung des Meerwassers und aus dem Kelp gegeben sein.

10) Mittelst Kieselerde. Kochsalz und Kieselerde vereinigen sich in der Schmelzhitze nicht mit einander, sondern das geschmolzene Kochsalz bildet eine Decke über der Kieselerde, welche sich unverändert am Boden des Schmelzgefässes findet. Lässt man aber zu einem glühenden Gemenge von Kochsalz und Sand Wasserdämpfe treten, so findet Wasserzersetzung statt und es bildet sich kieselsaures Natron und salzsaures Gas. Ersteres wird durch Kohlensäure in Soda umgewandelt. Dieser Vorgang war schon Vauquelin bekannt. Gay-Lussac und Thénard suchten auf dieses Verfahren eine Verwendungsart des Kochsalzes weniger für die Soda- als für die Glasfabrikation zu gründen. Das Verhalten des Kochsalzes zur Kieselerde soll nach Karsten[1]) Veranlassung gegeben haben, 1843 eine Gewinnungsmethode der Soda zu begründen, die auf obiges Princip hinausläuft. Auch Gossage[2]) will Kochsalz durch Kieselerde bei Gegenwart von Wasserdämpfen zersetzen. Die Lösung des kieselsauren Natrons soll man mit Aetzkalk behandeln, wenn man Aetznatron, mit Kohlensäuregas, wenn man Soda darstellen will. G. Fritsche[3]) liess sich das nämliche Verfahren 1858 für Oesterreich patentiren.

11) Mittelst Borsäure. Robert Böhme (aus Dresden) fand 1848, dass Borsäurehydrat Kochsalz bei Gegenwart von Wasserdämpfen unter Bildung von borsaurem Natron und salzsaurem Gase zersetze. Ersteres könnte durch Kalk in Kalkborat und in Aetznatron übergeführt und aus dem borsauren Kalk die Borsäure ausgeschieden werden, welche von neuem zur Kochsalzzersetzung verwendet wird. Bei der enormen von Jahr zu Jahr zunehmenden Borsäureproduction in Toscana wird die in technischer Hinsicht mit so beachtenswerthen Eigenschaften begabte Borsäure sicher noch manche Anwendungen finden, an die man bisher nicht gedacht hat.

1) Karsten, Salinenkunde, 1847 Bd. II p. 48.
2) Jahresbericht 1863 p. 227.
3) Jahresbericht 1858 p. 118.

12) Mittelst Chromoxyd. C. Kessler[1]) (in Frankfurt a/M.) liess sich 1867 in Frankreich und anderen Ländern folgendes Verfahren der directen Darstellung von Soda aus Kochsalz (oder von Potasche aus Chlorkalium) patentiren. Das Steinsalz wird mit Chromoxyd (allein oder in Verbindung mit Braunstein, oder mit Chromeisenstein oder mit chromsaurem Bleioxyd) innig gemischt und im rothglühenden Zustande mit überhitzten Wasserdämpfen und atmosphärischer Luft behandelt (bis hierher geht Kessler's Patent parallel mit dem von Swindell)[2]). Unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes bildet sich Salzsäure und chromsaures Natron:

$$\alpha)\ NaCl + Cr_2O_3 + 4\,O = NaO, Cr_2O_6 + ClH;$$

nachdem die Salzsäureentwickelung aufgehört, entfernt man die Masse vom Feuer, mengt sie mit Kohle und erhitzt sie von neuem bis zum Dunkelrothglühen, wobei sich Soda und Chromoxyd bilden:

$$\beta)\ 2\,NaO, 2\,CrO_3 + 3\,C = 2\,Cr_2O_3 + 2\,NaO, CO_2 + CO_2.$$

Das Produkt des Calcinirens wird ausgelaugt und das zurückbleibende Chromoxyd zum Zersetzen neuer Mengen von Steinsalz verwendet.

§. 97.

II. Soda aus Glaubersalz.

Alle Methoden der Ueberführung des Glaubersalzes in Soda zerfallen in zwei Kategorien, nämlich

α) in welcher das Sulfat vorher zu Schwefelnatrium reducirt wird, und

β) bei welcher das Sulfat direct in Soda übergeführt wird.

Die erste Methode sei die indirecte, die zweite die directe genannt.

α) Indirecte Methode. Das Schwefelnatrium wird stets durch Calciniren von Sulfat mit Kohle (Holzkohle, Steinkohlenklein, Asphaltpech), seltener durch Behandeln von Sulfat in der Glühhitze mit Dämpfen von Kohlenwasserstoffen (Petroleum, Mineralöl) dargestellt. Auch durch Fäulniss kann eine Sulfatlösung zu Schwefelnatrium reducirt werden, welches in Folge der bei der Fäulniss auftretenden Kohlensäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung in Soda übergeht.

1) aus Schwefelnatrium und Essigsäure. Duhamel und Marggraf[3]) verwandelten das Schwefelnatrium durch Auflösen in Essigsäure (Holzessig) in essigsaures Natron, dampften ab und

1) Jahresbericht 1867 p. 184.
2) Dingler's Journ. CXXII p. 293.
3) R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation, 1866 p. 1 u. 3.

glühten den Rückstand. Dass beim Glühen des Natronacetates Aceton sich bildet, dessen Condensation die Möglichkeit der Ausführung dieses Verfahrens im Kleinen in Aussicht stellt, war, als die Vorschläge auftauchten, noch nicht bekannt.

2) aus Schwefelnatrium und Eisen (oder Eisenoxyd). Wie bereits S. 261 angeführt, war es 1777 P. Maleherbe, welcher aus Glaubersalz, Kohle und Eisen Soda darzustellen vorschlug. Das Verfahren ist unter dem Namen des Alban'schen bekannt und gehörte zu jenen, die zur Zeit der französischen Revolution vom Wohlfahrtsausschusse geprüft wurden. Indessen war es schon vorher (1778) in einem Berichte von Macquer und Montigny[1]) günstig beurtheilt worden. Die Alban'sche Methode[2]) bestand darin, das Glaubersalz durch Schmelzen mit Kohle zu Schwefelnatrium zu reduciren und dann das Eisen (Abschnitte von Schwarzblech) zuzusetzen. Die entstehende Masse, wesentlich aus Schwefeleisen und Aetznatron bestehend, wurde der Luft ausgesetzt, wo sie zerfiel, und dann ausgelaugt. Es ist einleuchtend, dass der zur Oxydation des Natriums erforderliche Sauerstoff von den Verbrennungsgasen geliefert werden musste. Im Jahre 1828 stellte F. E. Siemens[3]) (in Pyrmont) nach einem ähnlichen Verfahren Soda im Grossen dar, nur zersetzte er das Schwefelnatrium durch ein Gemenge von Braunstein und Eisen. Letztere Methode wurde 1855 von E. Kopp[4]) (in Saverne, Elsass), dahin abgeändert, dass er anstatt des Eisens Eisenoxyd nahm. Das abfallende Schwefeleisen liefert beim Rösten schweflige Säure für die Bereitung der schwefligen Säure und Eisenoxyd, welches von Neuem dient. Es wird mithin das Material für die zur Umwandelung des Kochsalzes in Sulfat erforderliche Schwefelsäure immer wieder gewonnen. Das E. Kopp'sche Verfahren, von der Leblanc'schen Methode sich vortheilhaft dadurch unterscheidend, dass der grösste Theil des Schwefels wieder gewonnen wird und der Kalk und das lästige Calciumsulfuret wegfallen, wurde bereits im Jahre 1856 in einer grossen Sodafabrik in England (Blythe und Benson in Church bei Manchester) angewendet, welche jährlich mehrere Tausend Tonnen Soda nach diesem neuen Verfahren producirte. Den Versuchen und theoretischen Erörterungen A. Stromeyer's[5]) zufolge, hinsichtlich deren auf die Originalabhandlungen verwiesen sei, hat das E. Kopp'sche Verfahren Zukunft und dürfte vielleicht die einzige Methode sein, die das Leblanc'sche Verfahren aus dem Felde schlagen könnte.

1) Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tom. I p. 213.

2) Sie ist ausführlich beschrieben in Loysel, Anleitung zur Glasmacherkunst, 1802 I p. 217.

3) Journ. für techn. u. ökonom. Chemie (1829) V p. 424.

4) Jahresbericht 1856 p. 62; vergl. auch A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 31.

5) Jahresbericht 1858 p. 102.

Die Ausführung des E. Kopp'schen Verfahrens ist folgende: Man bringt das Gemenge von schwefelsaurem Natron, Kohle und Eisenoxyd auf den Herd eines Sodaofens und behandelt es im Ofen ähnlich wie das Gemenge für Leblanc's Process. Es wird weich, teigig, flüssig, Gase entweichen, welche mit gelber Flamme verbrennen. Wenn die Reaktion nachlässt, die Masse das Ansehen eines gleichförmigen halbflüssigen Teiges angenommen hat, wird sie aus dem Ofen in Rollkarren gezogen, in denen sie zu schwärzlichen, dichten, harten Blöcken erstarrt, welche auf dem Bruche krystallinisch sind und einen grünlich-metallischen Schimmer zeigen. Werden die Blöcke ohne Weiteres mit Wasser behandelt, so zergehen sie zu einer Masse, welche sich nicht gehörig und leicht auslaugen lässt, und es resultirt eine trübe, schwärzlich-braune oder grüne Lauge, welche Aetznatron, etwas Schwefelnatrium, auch Schwefeleisen enthält und aus welcher sich das suspendirte Schwefeleisen nur sehr langsam ablagert. Anders stellt sich die Sache, wenn man die Blöcke vorher der Einwirkung der Luft aussetzt. Sie zerfallen dann, und zwar um so rascher, je feuchter und reicher an Kohlensäure die Luft ist, unter beträchtlicher Erwärmung, die sich bis zur Entzündung steigern kann. Tritt diese ein, so zieht Wasser dann vorzugsweise nur schwefelsaures Natron aus, es hat also fast vollständige Zersetzung stattgefunden. Wird die Entzündung verhütet, so giebt die zerfallene Masse eine Lauge, die kohlensaures Natron enthält, und einen Rückstand, welcher wesentlich eine Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium ist. Da das Zerfallen durch Aufnahme von Kohlensäuregas aus der Luft zu langsam erfolgt, so wird die Sättigung mit Kohlensäure auf künstlichem Wege bewerkstelligt. Man bringt die Blöcke in einen ummauerten und bedeckten Raum, in welchem sich etwa 2 Meter vom Boden ein Rost für dieselben befindet. Durch Oeffnungen in der Mauer unter dem Roste lässt man feuchtes kaltes Kohlensäuregas eintreten; die Blöcke zerbröckeln rasch und das Pulver fällt durch den Rost, wo es sich noch vollständig mit Kohlensäure sättigt und dann bei 30—40° C. sehr leicht auslaugen lässt. Die Lauge liefert beim Erkalten reines krystallisirtes Sodasalz, die Mutterlauge und die schwächeren Laugen geben beim Eindampfen trockenes Sodasalz. Wird das Kohlensäuregas, für die Sättigung, nicht aus Kalkstein mittelst Salzsäure erhalten, sondern durch Verbrennen von Koks oder durch Glühen von Kalkstein in Wasserdampf dargestellt, oder den Feuergasen eines Ofens entnommen, so muss es vor dem Eintreten unter den Rost abgekühlt, eventuell auch mit Feuchtigkeit gesättigt werden. Man lässt es durch mit Wasser abgekühlte Röhren gehen, die eventuell auch innen fortwährend feucht erhalten werden.

Der beim Auslaugen bleibende Rückstand ist nach Kopp wesentlich Fe_4NaS_3, also vielleicht $NaS, 2\,Fe_2S$. Er wird noch etwas feucht auf eisernen Platten oder in Muffeln geröstet, die entstehende schweflige

Säure in die Bleikammern geleitet. Der Röstrückstand ist rothes Eisenoxyd, gemengt mit schwefelsaurem Natron und den unlöslichen Verunreinigungen aus dem Kochsalz, der Steinkohle, dem Ofen. Er wird, so lange es angeht, als Eisenoxyd bei dem Processe wieder verwandt. Durch die Beschaffenheit des Oxyds wird das Verhältniss der Materialien bedingt. Kopp empfiehlt 125 Kilogr. schwefelsaures Natron, 80 Kilogr. Eisenoxyd und 55 Kilogr. Kohle. Bei dem Beginne der Fabrikation wird möglichst reines natürliches Eisenoxyd, Rotheisenstein genommen, oder aber Spatheisenstein, Magneteisenstein, Hammerschlag, selbst metallisches Eisen, dann aber muss die Menge der Kohle vermindert werden. Später, wenn das bei dem Processe fallende, schwefelsaures Natron enthaltende Oxyd angewandt wird, nimmt man auf 125 Kilogr. schwefelsaures Natron 140 Kilogr. dieses Oxyds und 70 bis 75 Kilogr. Kohle. Die Kohle kann Holzkohle oder Koks, oder Abfall von Steinkohlen oder Braunkohlen sein, nur muss die Menge dem Gehalte an reducirenden Elementen angemessen sein. Es schadet nicht, wenn das anzuwendende Sulfat Kochsalz enthält, aber auch dann muss der Gehalt an reinem Sulfat bei dem Verhältnisse der Materialien beachtet werden. Kopp ist der Ansicht, dass bei dem Schmelzen anfangs die Verbindung $Fe_4Na_3S_3$ entstehe, welche sich dann durch Wirkung der Feuergase in kohlensaures Natron und die oben erwähnte Verbindung Fe_4NaS_3 verwandle. Der Process lässt sich nach ihm auf folgende Weise veranschaulichen:

$2Fe_2O_3$ und $3(NaO,SO_3)$ und $16C$ geben: $Fe_4Na_3S_3$ und $14CO$ und $2CO_2$

$Fe_4Na_3S_3$ und $2O$ und $2CO_2$ geben: Fe_4NaS_3 und $2(NaO,CO_2)$.

Stromeyer[1]) ist der Meinung, dass bei dem Processe von 3 Aeq. Schwefelnatrium, die aus schwefelsaurem Natron entstehen, nur 2 Aeq. den Schwefel an Eisen abgeben, während deren Natrium zu Natron werde, das dritte Aequivalent mit dem Schwefeleisen die Verbindung $NaS,2FeS$ bilde, welche später durch Einwirkung von Kohlensäure auch, aber nur unvollständig zerlegt werde. Er empfiehlt auf 3 Aeq. Sulfat nur 1 Aeq. Eisenoxyd anzuwenden, giebt aber zu, dass die grössere Menge von Eisenoxyd (2 Aeq.), welche Kopp nehmen lässt, vielleicht in sofern vortheilhaft sei, als dadurch die Schmelzbarkeit der Masse vermindert werde. Die Stromeyer'sche Beschickung greift nämlich, wegen der Leichtschmelzbarkeit, den Herd dss Ofens sehr an, wenigstens nach Versuchen zu schliessen, die in Tiegeln angestellt wurden; sie liefert eine an Kieselsäure und Thonerde reiche Schmelze. Werden diese nun auch bei der Kohlensäuerung abgeschieden und unlöslich, so bleiben sie doch bei dem Rückstande, sowie dem daraus erhaltenen Eisenoxyde, und verunreinigen dasselbe.

1) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. CVII p. 333; Jahresbericht 1858 p. 102.

Eine wässerige Lösung von Schwefelnatrium durch fein gemahlenen Spatheisenstein zu entschwefeln, wie es Habich [1]) vorgeschlagen, ist nicht zu empfehlen, da die Wirkung weder eine schnelle, noch eine vollständige ist [2]). Mit Eisenoxydhydrat ist dagegen die Wirkung nach Otto [3]) eine befriedigende.

3) aus Schwefelnatrium und Kohlensäure. Die schon von Gren [4]) gemachte Beobachtung, dass eine wässerige Lösung von Schwefelnatrium durch Kohlensäuregas unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Soda umgewandelt werde, wenn das Einleiten der Kohlensäure bis zur theilweisen Bildung von Natronbicarbonat fortgesetzt wird, ist schon früher zur Sodafabrikation verwendet worden. So stellte Pelletan 1827 [5]) in einer Fabrik in Paris Soda nach diesem Verfahren dar, welches Dumas 1829 [6]) ausführlich schildert. Ein Jahrzehnd später wies Gossage nach, dass 1 Aeq. feuchter Kohlensäure 1 Aeq. Schwefelnatrium vollständig zersetzt, und nach mehr als 20 Jahren kommt derselbe wieder darauf zurück und empfiehlt die Beseitigung des Kalkes [7]).

Dieses Verfahren ist nun unzähligemale beschrieben und in verschiedenen Ländern patentirt worden. Beispielsweise führen wir die Namen einiger Patentinhaber an: Beringer [8]) (1847), W. E. Newton [9]) (1853), Böhringer und G. Klemm [10]) (1854), Hunt [11]) (1861); wir führen ferner an, dass W. Reissig [12]) (1865) nach dem nämlichen Princip Leuchtgas durch Schwefelnatrium von der Kohlensäure zu befreien sucht und Soda als Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation darstellen will.

Der Grund, warum die Methode der Sodadarstellung aus Schwefelnatrium und Kohlensäuregas mit Ausnahme einer englischen Fabrik (nach H. Fleck [13])) sich nicht einbürgern wollte, lag wol zum guten Theil in der Furcht vor dem Schwefelwasserstoffgas. Die Ueberführung des Schwefelwasserstoffes durch partielle Verbrennung in Schwefel erheischt kostspielige Vorrichtungen, so dass — ungeachtet der höchst

1) Jahresbericht 1856 p. 68.
2) Vergl. E. Kopp's und J. Kolb's Versuche über die Doppelsulfurete von Eisen und Natrium, Jahresbericht 1866 p. 170 u. 1867 p. 182.
3) Otto, Lehrbuch der Chemie 1863 Bd. II 2. Abtheil. p. 334.
4) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 II p. 79.
5) Compt. rend. XLII p. 557.
6) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie II p. 490.
7) Gossage, History of the Soda manufacture, Liverpool 1863 p. 22.
8) Dingler's Journ. CIV p. 286.
9) Dingler's Journ. CXXX p. 210.
10) Dingler's Journ. CXXXI p. 38.
11) Jahresbericht 1861 p. 165.
12) Jahresbericht 1865 p. 238.
13) Jahresbericht 1862 p. 226.

beachtenswerthen Vorschläge von E. Kopp[1]) — nur in sehr wenigen Fällen der Sodafabrikant für dieses Verfahren sich entscheiden mochte. Seitdem aber durch Laming und Hills das Eisenoxyd als schwefelwasserstoffabsorbirendes Mittel in die chemische Technik eingeführt wurde, seitdem in London grosse Schwefelsäurefabriken[2]) lediglich nur Schwefel verwenden, der vorher Schwefelwasserstoff war, hat dieses Gas aufgehört, eine Quelle von Inconvenienzen für die Fabrik und deren Adjacenten zu sein. Ein anderes Hinderniss für die allgemeine Einführung des Verfahrens der Sodafabrikation aus Schwefelnatrium und Kohlensäure liegt in dem Umstand, dass nicht aller Schwefel durch das Kohlensäuregas entfernt wird und eine schwefelhaltige Soda resultirt, die nur auf kostspieligem Wege schwefelfrei hergestellt werden kann. Die Ursache davon ist wol darin zu suchen, dass nach den Untersuchungen von Gay-Lussac[3]) und von A. Stromeyer[4]) bei der Schmelzung von schwefelsaurem Natron mit Kohle neben kohlensaurem Natron auch ein Polysulfuret des Natriums sich bildet, welches von Kohlensäure nur sehr unvollständig zersetzt wird. Auch Otto[5]) konnte eine leichte und vollständige Zersetzbarkeit des Schwefelnatriums durch zweifach-kohlensaures Natron nicht nachweisen.

4) aus Schwefelnatrium und Thonerde. Die Thatsache, dass Thonerdehydrat aus einer wässerigen Lösung von Schwefelnatrium unter Bildung von Natron-Aluminat Schwefelwasserstoffgas austreibt, ist, seitdem durch das Aufblühen der Kryolith- und Bauxitindustrie die Thonerde massenhaft auftritt, zur Sodafabrikation[6]) zu verwerthen gesucht worden. Das Natron-Aluminat wird durch Kohlensäuregas in Soda und Thonerde zersetzt, welche letztere zum Zersetzen neuer Mengen von Schwefelnatrium dient.

5) aus Schwefelnatrium und Kupferoxyd (oder Kupferoxydul). C. P. Prückner[7]) (in Hof) und später Persoz[8]) zersetzten das Schwefelnatrium durch Zusatz von Kupferoxydul (Kupferoxyd würde zu viel unterschwefel- und unterschwefligsaures Natron bilden) in Aetznatron und Schwefelkupfer. Die Carbonisation des ersteren, wenn man nicht vorzieht, es als Aetznatron zu verwerthen, geschieht durch Eindampfen der Lauge mit Sägespänen und Calciniren der Masse. Das Schwefelkupfer wird entweder auf Kupfervitriol oder durch Rösten auf schweflige Säure und Kupferoxyd verarbeitet, welches letztere durch

1) Jahresbericht 1865 p. 241.
2) Jahresbericht 1863 p. 206.
3) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 II p. 95.
4) Jahresbericht 1858 p. 117.
5) Otto, Handbuch der Chemie 1863 Bd. II 2. Abtheil. p. 341.
6) Jahresbericht 1865 p. 332.
7) Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1833 p. 107; Journ. für techn. u. ökon. Chemie XVI p. 416.
8) Journ. f. prakt. Chemie II p. 16.

schwaches Glühen mit etwas Kohlenpulver in Kupferoxydul zurückgeführt wird.

L. Possoz [1]) suchte die Sodafabrikation mit der Herstellung von Oxalsäure im Grossen zu combiniren, indem er nach Prückner's Verfahren aus Schwefelnatrium Natronlauge bereitet und diese bei 150 bis 180 ° C. auf Sägespäne etc. einwirken lässt. Das oxalsaure Natron, welches dann auf Oxalsäure verarbeitet wird, scheidet sich beim Abdampfen der Lauge unlöslich aus, während die Mutterlauge eingedampft und der Rückstand durch Calciniren in Soda verwandelt wird.

6) aus Schwefelnatrium und schwefelsaurem Bleioxyd. Dieses Verfahren, nach welchem man nicht Soda, sondern Glaubersalz erhält, wurde nicht zum Zweck der Bereitung von Soda, sondern nur zum Entschwefeln derselben angewendet, so schon 1823 in der Kestner'schen Sodafabrik in Thann, 1827 in der zu Dieuze. Das nämliche Princip ist später von A. Penot [2]) empfohlen worden.

7) aus Schwefelnatrium und kohlensaurem Kalk. Das von Leblanc (S. 262) entdeckte Verfahren, auf der Einwirkung des Wassers auf ein durch Calciniren erhaltenes Gemenge von Schwefelnatrium und kohlensaurem Kalk beruhend, wobei Schwefelcalcium und kohlensaures Natron sich bilden, besteht darin, ein Gemenge von Glaubersalz (2 Aeq.), kohlensaurem Kalk (2 bis 2,6 Aeq.) und Kohle bis zum Rothglühen zu erhitzen und die dadurch erhaltene Masse auszulaugen, wodurch man einerseits in Lösung kohlensaures Natron und Aetznatron, andererseits Rückstände erhält, die aus Schwefelcalcium, kohlensaurem Kalk und Aetzkalk entstehen. Das Leblanc'sche Verfahren wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Dass man durch eine Modification des Leblanc'schen Verfahrens beim Auslaugen der Schmelze sofort eine Lösung von Aetznatron erhält, wird später zur Sprache kommen.

Von Bedeutung vielleicht für die Sodafabrikation ist die von mir zuerst gezeigte Thatsache [3]), dass Schwefelalkalimetalle eben so gut wie die ätzenden Alkalien zur Seifenbildung verwendet werden könnten. J. Pelouze [4]) suchte das Schwefelnatrium anstatt des Aetznatrons in die Seifenfabrikation einzuführen, ein Vorschlag, der vom Standpunkt der praktischen Seifenfabrikation aus auf grosse Schwierigkeiten stossen wird [5]).

8) aus Schwefelnatrium und kohlensaurem Baryt. Die Verwendung des kohlensauren Barytes (Witherit) anstatt der Kreide

1) Jahresbericht 1858 p. 119.
2) Dingler's Journ. LIV p. 122.
3) Jahresbericht 1856 p. 116 und 387.
4) Jahresbericht 1864 p. 258.
5) Jahresbericht 1864 p. 320.

oder des Kalksteines bei der Sodafabrikation nach Leblanc, ist von G. Reinar[1]) vorgeschlagen worden. Die Sodarückstände sollen auf Barytpräparate verarbeitet werden. Die anzuwendenden Gewichtsmengen der Materialien werden sein 100 Th. Sulfat, 200 Th. Witherit und 75 Th. Backkohle. Nun, die Versuche, die ich[2]) im Kleinen anstellte, gaben mir durchaus ungenügende Resultate; in allen Fällen enthielt die durch Auslaugen gewonnene Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Schwefelnatrium, selbst wenn die doppelte Menge Witherit genommen worden war. Der Baryt scheint eben in weit geringerem Grade als der Kalk die Eigenschaft zu besitzen, den Schwefel in unlösliche Verbindungen überzuführen. Damit ist aber auch, ganz abgesehen von dem Kostenpunkt, der Anwendung des Witherits bei dem Leblanc'schen Verfahren das Urtheil gesprochen. A. W. Hofmann[3]) sagt, als er bei Gelegenheit der Schilderung der chemischen Produkte auf der Londoner Ausstellung die Reinar'schen Vorschläge erwähnt, mit völligem Rechte: „Es ist schwer, die Vortheile zu erkennen, die aus der Ersetzung des kohlensauren Kalkes durch eine Substanz hervorgehen sollen, deren Atomgewicht mehr als dreimal so gross ist. Es muss mithin eine viel grössere Masse in dem Ofen erhitzt und bearbeitet werden, wobei endlich ein Rückstand bleibt, der sich zur Darstellung von Barytpräparaten weit weniger eignet als der natürliche kohlensaure Baryt selbst."

9) aus Schwefelnatrium und kohlensaurem Ammoniak. In der Absicht, dem Condensationswasser der Gasfabriken eine zweckmässige Verwendung zu geben, schlug Laming[4]) eine neue Methode der Sodabereitung vor, darin bestehend, die poröse Masse, die man beim Glühen von Glaubersalz mit Kokspulver erhält, mit Condensationswasser (welches kohlensauren Ammoniak enthält) zu befeuchten und in Retorten zu erhitzen, wobei Ammonsulfhydrat sich verflüchtigt. Aus dem Rückstande wird durch Wasser kohlensaures Natron ausgezogen. Das Ammonsulfhydrat wird wieder in kohlensaures Ammoniak übergeführt.

10) aus Schwefelnatrium und kohlensaurer Magnesia. Nach einer Idee von Clemm[5]) soll man Soda darstellen können (?), indem man Schwefelnatrium in wenig Wasser löst, die Lösung mit neutraler kohlensaurer Magnesia mengt und das Gemenge bis auf 300° erhitzt.

1) Jahresbericht 1858 p. 167.
2) Jahresbericht 1864 p. 168.
3) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1863 p. 32.
4) Jahresbericht 1863 p. 713; 1864 p. 168.
5) Jahresbericht 1864 p. 257.

§. 98.

β) Directe Methode der Umwandlung des Glaubersalzes in Soda.

1) aus Glaubersalz und essigsaurem Kalk. Die Umwandlung des Glaubersalzes in essigsaures Natron durch essigsauren Kalk und die des essigsauren Natrons durch Glühen in Soda wurde wiederholt vorgeschlagen, so von Crell[1]) 1778, von Millet[2]) 1822, von Mollerat und Payen[3]), von Lampadius[4]) u. s. w. Sie ist begreiflich nur noch von historischem Interesse; dasselbe gilt von den Vorschlägen der Sodabereitung

2) aus Glaubersalz und essigsaurem Bleioxyd, die von Kirwan[5]) (1789) herrühren. In dieselbe Kategorie gehört die Darstellung von Soda

3) aus Glaubersalz und essigsaurem Baryt, die von Anthon 1842[6]) vorgeschlagen wurde.

4) aus Glaubersalz und kohlensaurem Kali. C. F. Hagen[7]) hat 1768 zuerst gezeigt, dass man Glaubersalzlösung durch Potasche zersetzen könne, wo zuerst schwefelsaures Kali und dann Soda herauskrystallisire. Diese Methode wurde von Bergman[8]) bestätigt und 1781 von Wiegleb[9]) und Göttling[10]) empfohlen und später von Accum[11]), Nasse[12]) u. A. beschrieben. Anthon[13]) hat 1840 das Verfahren im Grossen geprüft und gefunden, dass es ein günstiges Resultat giebt.

5) aus Glaubersalz und Aetzkalk. Die Zersetzung des Glaubersalzes wurde von Delius 1789 zuerst ausgeführt, später beschäftigten sich Achard, Scheele[14]), Klaproth[15]), Göttling[16]) und Westrumb[17]) mit demselben Gegenstande und stellten in der That

1) Crell's chem. Annal. 1778 I p. 101.
2) Leuchs, Fabrikation des Natrons 1864 p. 128; auch Jahrbuch des polytechn. Institutes in Wien VI p. 547.
3) Dingler's Journ. XIX p. 106.
4) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 II p. 79.
5) Transactions of the royal Irish Academy for 1789 6 Section no. I.
6) Hessler's Mittheilungen 1842 p. 83.
7) C. F. Hagen, Chem. Apothekerbuch 1778 I p. 127.
8) Bergmann, Opuscula III p. 312 et 351.
9) Wiegleb, Handbuch der allgem. Chemie, Berlin 1781 p. 72.
10) Göttling, Verbesserte Methode der Salmiakbereitung, Weimar 1782 p. 138.
11) Leuchs, Fabrikation des Natrons 1844 p. 27.
12) Gehlen's Journ. für Chemie II p. 342.
13) Hessler's Mittheil. 1842 p. 83.
14) Crell's chem. Annal. 1784 II p. 124.
15) Ibid. 1789 II p. 47 und 48.
16) Göttling, Taschenbuch für Scheidekünstler 1785 p. 52.
17) Westrumb, Chem. Abhandlungen, Leipzig 1785 p. 188.

Soda nach diesem Verfahren dar. Anthon zeigte 1840, dass die Zersetzung nur unvollständig erfolge. Trotzdem nahm Claussen[1]) 1853 ein Patent in England auf eine auf vorstehendes Princip sich gründende Sodabereitung. Ebenso auch Hunter (1866), welcher unter Mitwirkung von hohem Drucke gute Resultate erhalten zu haben behauptete[2]).

6) aus Glaubersalz und kohlensaurem Baryt. Die ersten sich hierauf beziehenden Versuche sind um das Jahr 1826 von Kastner in Erlangen angestellt worden, die Ergebnisse waren in keiner Weise befriedigend. Kastner schlug den trockenen Weg ein. Anthon (in Prag), welcher im Jahre 1840 die Versuche Kastner's wiederholte, fand, dass die Zersetzung des Sulfates durch den Witherit nur unvollständig vor sich gehe und die geschmolzene Masse nur mit grosser Schwierigkeit auszulaugen sei. Zweckentsprechender schien der nasse Weg zu sein. Kölreuter (Director der Sodafabrik zu Villingen am Schwarzwalde) war der erste, der ihn betrat. In seiner im Jahre 1828 veröffentlichten Arbeit[3]) schreibt er vor: durch Fällen von Chlorbarium und kohlensaurem Ammoniak erhaltenen kohlensauren Baryt nach dem Auswaschen noch in Breiform in eine Auflösung von Glaubersalz zu bringen und mit dieser eine Stunde lang umzurühren. Ein Theil trocken gedachter kohlensaurer Baryt zersetze zwei Theile krystallisirtes Glaubersalz und gebe $1^1/_2$ Th. krystallisirte Soda. Die Vorschläge Kölreuter's blieben nicht unbeachtet und wurden unter anderem in Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie[4]) aufgenommen. Bei genauer Prüfung zeigte sich freilich, dass die Zersetzung des schwefelsauren Natrons selbst beim grössten Ueberschusse des kohlensauren Baryts und durch anhaltendes Sieden nicht vollständig erfolgt. Zu den nämlichen Ergebnissen gelangten 1832 Erdmann[5]) und Buchner. Im Jahre 1851 erhielt C. Lennig[6]) aus Philadelphia ein Patent in mehreren deutschen Staaten auf ein Verfahren, mittelst kohlensauren Baryts aus Glaubersalz Soda darzustellen. 1858 machte Kessler[7]) von Neuem auf die Zersetzung des kohlensauren Baryts behufs der Fabrikation von Soda aufmerksam. Vor einiger Zeit hat G. Hoffacker[8]) die nämliche Methode in Vorschlag gebracht; Versuche zur Entscheidung der Frage, ob in der That die Zersetzung vollständig ist und unter welchen Be-

1) Chemical Gazette 1853 p. 20.
2) Jahresbericht 1866 p. 126.
3) Journ. für techn. u. ökonom. Chemie I p. 385; Dingler's polyt. Journ. XXVII p. 138.
4) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie 1847 II p. 117.
5) Journ. für techn. und ökonom. Chemie XIV p. 462.
6) Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1857 p. 82.
7) Génie industriel 1858 p. 109.
8) Jahresbericht 1863 p. 232.

dingungen sie am besten erfolgt, scheinen nicht angestellt worden zu sein. H. Rose[1]) sagte in seiner Arbeit „Ueber die Zersetzung unlöslicher Salze vermittelst der Lösungen auflöslicher Salze", dass, wenn man kohlensauren Baryt mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron behandelt, sehr bald eine Zersetzung stattfindet und der kohlensaure Baryt sich in schwefelsauren verwandelt. Nach einiger Zeit enthält der schwefelsaure Baryt keinen kohlensauren Baryt mehr. Auch beim Kochen des kohlensauren Baryts mit schwefelsaurem Alkali sei die Zersetzung vollständig. Bei Wiederholung der Versuche fand ich die Angaben Rose's bestätigt, doch handelte es sich eben in dem vorliegenden Falle nicht um die Darstellung von reinem schwefelsauren Baryt, sondern um die Bereitung von kohlensaurem Natron, und alle Versuche zeigten mir, dass eine vollständige Umwandlung des Barytcarbonats in Sulfat, also eine technische Ausnutzung des ersteren nicht zu erwarten ist, wenn nicht schwefelsaures Natron in grossem Ueberschusse angewendet wird. Als Resultat der Einwirkung von Glaubersalz auf kohlensauren Baryt erhält man daher stets sulfathaltiges kohlensaures Natron. J. Malaguti[2]) gelangte, als er gleiche Aequivalente von kohlensaurem Baryt und schwefelsaurem Natron mit der nöthigen Menge Wasser kochen liess, zu ähnlichen Resultaten. Nun, vorstehende Versuche zeigen zur Genüge, dass an eine technisch-lucrative Umwandlung des Glaubersalzes in Soda mit Hülfe von kohlensaurem Baryt auf nassem Wege nicht gedacht werden darf, möge man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedehitze arbeiten. Ein besseres Resultat erzielt man, wenn man zur Zersetzung des schwefelsauren Natrons sich des zweifach-kohlensauren Baryts bedient. In diesem Falle ist es möglich, mit gleichen Aequivalenten beider Salze eine vollständige Umsetzung herbeizuführen. Bei meinen im Jahre 1857 ausgeführten Versuchen[3]) wurde zunächst kohlensaurer Baryt in Wasser suspendirt und durch die milchige Flüssigkeit Kohlensäuregas geleitet, bis durch Bildung von Barytbicarbonat eine klare Flüssigkeit entstanden war, aus welcher durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Glaubersalzlösung schwefelsaurer Baryt sich ausschied, während zugleich zweifach-kohlensaures Natron sich bildete. Die durch Glühen des letzteren Salzes erhaltene Kohlensäure sollte zur Umwandlung neuer Mengen von kohlensaurem Baryt in Bicarbonat benutzt werden. Später[4]) fand ich, dass eine vollständige Ueberführung des kohlensauren Baryts in zweifach-kohlensaures Salz nicht nöthig sei, und dass eine verhältnissmässig geringe Menge von Barytbicarbonat die Zersetzung des schwefelsauren

1) Poggend. Ann. (1855) XCIV p. 492.
2) Annal. de chim. et de phys. (1857) (3) LI p. 344.
3) Jahresbericht 1857 p. 104.
4) Jahresbericht 1864 p. 166.

Natrons vollständig machen könne. Der meiner Methode von Otto[1]) gemachte Vorwurf, dass beim Einkochen der Lösung des zweifachkohlensauren Natrons schon Kohlensäure ausgegeben werde, indem Natronsesquicarbonat sich bilde, ist mithin nun nicht mehr gerechtfertigt. A. W. Hofmann[2]) sagt in seinem Berichte über die Chemikalien auf der letzten Industrieausstellung zu London, dass bei Wiederholung meiner Versuche Kuhlmann in Lille befriedigende Resultate erhalten habe, aber nur, als er einen Druck von 4 bis 5 Atmosphären anwendete[3]). Ich glaube jedoch, dass in dieser Angelegenheit das letzte Wort noch nicht gesprochen worden ist.

7) aus Glaubersalz und Aetzbaryt. Die Leichtigkeit, mit welcher eine Glaubersalzlösung durch Barytwasser in schwefelsauren Baryt und Aetznatron umgewandelt wird, hat seit fast 50 Jahren die Veranlassung gegeben, auf obige Zersetzung ein Sodabereitungsverfahren zu gründen. Ein darauf bezügliches Patent erhielt Henry Fuller in London 1819 für England, ein gleiches Patent 1838 Samuel; letzterer stellte Aetzbaryt dar, indem er eine Lösung von Schwefelbarium mit Kupferoxyd kochte und mit der vom Schwefelkupfer abgeschiedenen Lösung Glaubersalz zersetzte. Anthon (in Prag) erhielt im Jahre 1840, als er Samuel's Verfahren im Grossen prüfte, durchaus befriedigende Resultate und hielt schon damals diese Methode dort, wo Aetzbaryt wohlfeil herzustellen ist, für sehr vortheilhaft. Auch G. Hoffacker[4]) (in Stuttgart) empfiehlt dieses Verfahren. Auf Grund vielfacher Versuche über die leichte und vollständige Zersetzbarkeit des schwefelsauren Natrons durch Aetzbaryt in allen möglichen Concentrationsgraden und Temperaturverhältnissen, wobei ich namentlich auch den Angaben H. Rose's[5]) beipflichten muss, dass eine Lösung von Natronhydrat den schwefelsauren Baryt nicht verändert, wenn nur dafür Sorge getragen ist, dass die Kohlensäure der Luft abgehalten ist, schliesse ich mich der jüngst von A. W. Hofmann[6]) ausgesprochenen Ansicht vollständig an, dass die fabrikmässige Darstellung von wohlfeilem Aetzbaryt eine Umwälzung in dem bisherigen Verfahren der Sodafabrikation bewirken würde!

8) aus Glaubersalz und Aetzstrontian. A. Ungerer[7]) giebt auf Grund in seiner Fabrik in Pforzheim (1867) angestellter Versuche dem Aetzstrontian vor dem Aetzbaryt den Vorzug. Er giebt zu

1) Otto, Lehrbuch der Chemie 1863 II 2. Abtheil. p. 343.
2) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1863 p. 32.
3) Auch C. Brunner — Jahresbericht 1865 p. 234 — redet dem in Rede stehenden Verfahren das Wort.
4) Jahresbericht 1863 p. 233.
5) Poggend. Annal. XCV p. 106.
6) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 64.
7) Dingler's polyt. Journ. CLXXXVIII p. 140.

der neuen Art von Sodafabrikation folgende Anleitung: Wird in eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak eine dem letzteren äquivalente Menge Kochsalz eingetragen und einige Zeit gekocht, so zersetzen sich die Salze gegenseitig, es scheidet sich ziemlich wasserfreies schwefelsaures Natron ab, welches ausgeschöpft werden kann; ebenso scheidet sich der grösste Theil des Salmiaks beim Erkalten aus; die Mutterlauge lässt beim Eindampfen wieder schwefelsaures Natron fallen und hat die Trennung dieser Salze keine Schwierigkeit. Löst man nun das schwefelsaure Natron in Wasser und zersetzt solches mit ätzendem Strontian, so erhält man eine sehr reine Aetznatronlösung, welche sich von dem schwefelsauren Strontian leicht trennen lässt. Der erhaltene Salmiak kann mittelst kohlensauren Kalkes in kohlensaures Ammoniak verwandelt werden, oder man scheidet das Ammoniak mit Aetzkalk ab und leitet Kohlensäure dazu. Mit dem erhaltenen kohlensauren Ammoniak kann durch Digestion in der Wärme der schwefelsaure Strontian nun wieder in kohlensauren Strontian und schwefelsaures Ammoniak umgesetzt werden. Der kohlensaure Strontian wird mit Kohle gemischt und unter Durchleitung von Wasserdampf im Flammenofen geglüht, bis er seine Kohlensäure abgegeben hat, was leicht von statten geht. Es wird somit immer wieder schwefelsaures Ammoniak und Strontiumoxyd erzeugt, und ist an Rohmaterial nur Kochsalz und Kalk nöthig, abgesehen von Fabrikationsverlusten an Strontian etc. Wenn auch die Salzsäure als solche nicht gewonnen wird, so findet doch das abfallende Chlorcalcium mannichfache Verwendung und kommt das Verfahren nach Ungerer's Berechnung billiger als das Leblanc'sche, wenn man bedenkt, dass ein sehr reines Aetznatron erhalten wird, welches durch Carbonisiren in Soda verwandelt werden kann. Die Zersetzung des schwefelsauren Strontians findet zwar nicht vollständig statt, — es bleiben einige Procente schwefelsaures Salz unzersetzt, so dass die Natronlauge etwas schwefelhaltig wird, wenn man das in dem Aetzstrontian enthaltene Schwefelstrontium nicht zersetzt oder durch Krystallisation entfernt, was jedoch in der Hauptsache weniger ausmacht, da der Schwefelgehalt des Aetznatrons für Verseifungszwecke kein Hinderniss darbietet. Vor dem Baryt hat das Strontian das voraus, dass Strontiansulfat durch Digeriren mit kohlensaurem Ammoniak leichter in Strontiancarbonat übergeführt werden kann und letzteres seine Kohlensäure leichter abgiebt als Barytcarbonat. Der Preis des rohen Strontianits sei kaum höher als der des Witherits.

9) aus Glaubersalz und Thonerde oder Bauxit. Ein Gemenge von Sulfat mit Thonerde kann einer anhaltenden Weissglühhitze ausgesetzt werden, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Bei Gegenwart von Wasserdämpfen dagegen geht eine Zersetzung des Sulfates vor sich

und es bleibt Natron-Aluminat zurück. Tilghman [1]) breitet das Gemenge des Glaubersalzes mit der Thonerde auf der Sohle eines Flammenofens aus und treibt über die glühende Masse einen Strom von Dampf, während sie ununterbrochen umgerührt wird. Bei Versuchen [2]), die in einer Muffel, also mit Ausschluss der Verbrennungsgase und namentlich der auf das Aluminat zersetzend einwirkenden Kohlensäure, angestellt wurden, ergab sich, dass wenn man auch auf 1 Aequiv. Sulfat 3 Aequiv. Thonerde anwendete, bei der Temperatur, die in der Muffel hervorgebracht werden konnte, doch höchstens 40 Proc. des Sulfates ihr Natron zur Aluminatbildung hergegeben hatten. Das Natron-Aluminat ist aber auf das Material des Bodens der Thonmuffel von zerstörendstem Einflusse. Der Bauxit verhält sich der Thonerde ähnlich. Mit Eisenoxyd allein scheint die Zersetzung des Sulfates leichter vor sich zu gehen, nur ist die zur Einwirkung erforderliche Temperatur eine äusserst hohe und im Fabrikbetriebe kaum zu erreichende. Interessant bleibt immerhin das Faktum, dass Eisenoxyd mit Sulfat in andauernder Weissgluth unter Abgabe von schwefliger Säure und Sauerstoff Eisenoxyd-Natron zu bilden vermag, welches beim Behandeln mit heissem Wasser in Eisenoxyd und in Aetznatron zerfällt. Schwefelsaures Kali mit Thonerde sowol, als auch mit eisenoxydhaltigem Bauxit erhitzt und mit Wasserdampf behandelt, geben ebenfalls Kali-Aluminat. Ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron möchte vielleicht zur Aluminatbildung vorzugsweise geeignet erscheinen in Fällen, in welchen die Natur des Alkali's irrelevant ist.

Mit grosser Leichtigkeit lässt sich das Natron des Glaubersalzes in Aluminat überführen, wenn man der Mischung des Sulfates mit der Thonerde, Kohle (Holzkohle, Steinkohle, Koks, Theerasphalt) zusetzt und dann glüht, überhaupt nach denselben Grundsätzen verfährt, die bei der Herstellung des Glaubersalzglases und bei der von Buchner herrührenden Methode der Darstellung von Wasserglas mittelst Sulfat maassgebend sind. Die Fabrikation des Natron-Aluminats nach diesem Principe ist schon realisirt worden [3]). Mit eisenoxydhaltigem Bauxit ist selbstverständlich kein günstiges Resultat zu erzielen, weil in diesem Falle die durch Auslaugen erhaltene Flüssigkeit die bekannte störende Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen neben dem Aluminat enthalten würde, deren Abscheidung mit denselben Uebelständen verknüpft ist, welche das E. Kopp'sche Verfahren der Sodafabrikation aus Sulfat, Eisen und Kohle unfähig machten, die Concurrenz mit Leblanc zu bestehen. Der Bauxit wird mithin nie in dem Zustande,

1) Repert. of patent-invent. 1847 Septbr. p. 160; Dingl. polyt. Journ. CVI p. 196.

2) Jahresbericht 1865 p. 328.

3) Jahresbericht 1862 p. 307.

in welchem er in der Natur sich findet, zur Aluminatfabrikation aus Sulfat nach dem Schmelzverfahren Verwendung finden können, es müsste denn eine Varietät gefunden werden, die ihrer Reinheit nach den Namen Diaspor verdiente. Ehe der Bauxit befähigt wird, das Gemenge von Kohle und Sulfat zu zersetzen, muss er zuerst von dem Eisenoxyd befreit oder mit anderen Worten, es muss aus ihm reines Thonerdehydrat ausgeschieden werden. Oekonomisch ist dieses selbstverständlich nur dann möglich, wenn die Thonerde als Neben- oder Zwischenprodukt auftritt. Im Uebrigen schliesse ich mich gerne der Ansicht Balard's[1]) an, welche dem neuen Sodafabrikationsverfahren mittelst Sulfat, Bauxit und Kohle ein günstiges Prognosticon stellt. Dass, wenn die ökonomische Seite der Frage befriedigende Zahlen aufzuweisen vermag, die wohlthätige Rückwirkung auf die technische Verwerthung des Sylvins und Carnallites, überhaupt auf die Industrie der Stassfurter und Kaluczer Kalisalze (vergl. Seite 17) nicht ausbleiben wird, liegt auf der Hand.

10) aus Glaubersalz und Kieselerde. Die Einführung des Glaubersalzes in die Glasfabrikation durch J. von Baader[2]) und die dadurch hervorgerufene Benutzung des Glaubersalzes zur Wasserglasfabrikation nach der Buchner'schen Vorschrift, indem man ein Gemenge von Sand, Kohle und Sulfat in solchen Verhältnissen zusammenschmilzt, dass der Schwefel als schweflige Säure entweicht und nicht als Schwefelnatrium zurückbleibt, ermöglicht die Darstellung von Soda. Es wird zu dem Ende die wässrige Lösung des Natronwasserglases durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt und die ausgeschiedene Kieselerde immer wieder zum Zersetzen von Glaubersalz verwendet.

11) aus Glaubersalz und Bleiglanz (oder Zinkblende). Ob die von Baudrimont und Pelouze[3]) 1833 wahrgenommene Zersetzbarkeit des Glaubersalzes durch Erhitzen desselben mit Bleiglanz, wobei (bei Gegenwart von Kieselerde) unter Entweichen von schwefliger Säure Bleioxyd-Natron sich bildet, für die Sodafabrikation (neben gleichzeitiger Bildung von Bleiweiss oder neben der Verhüttung von Bleiglanz) verwerthbar ist, wollen wir dahin gestellt sein lassen. Der Bleiglanz lässt sich durch Zinkblende[4]) ersetzen, in welchem Falle Zinkoxyd-Natron entsteht.

12) aus Glaubersalz und organischen Substanzen. Hierher würde die angeblich[5]) vom Herrn Geheimrath v. Liebig herrührende Methode der Sodabereitung zu rechnen sein, nach welcher man Glauber-

1) Jahresbericht 1864 p. 173.
2) Jahresbericht 1857 p. 175; 1859 p. 272.
3) Journ. für techn. und ökonom. Chemie XVII p. 264.
4) Jahresbericht 1857 p. 193.
5) Nach der Angabe von Dubrunfaut, Bullet. de la société chim. de Paris 1864 I p. 346.

salz mit gewissen organischen Stoffen wie mit überschüssigen Sägespänen glüht, wo die gleichzeitig mit dem Schwefelnatrium entstandene Kohlensäure und der Wasserdampf das Schwefelnatrium in Soda überführt. Das Verfahren ist folglich im Principe (nicht aber in der Ausführung) identisch mit dem von Gossage[1]) etc. angegebenen.

13) aus Glaubersalz und Flusssäure. Uebergiesst man nach W. Weldon[2]) 2 Aeq. Glaubersalz mit 1 Aeq. Flusssäure, so entsteht 1 Aeq. Natronbisulfat und 1 Aeq. Fluornatrium. Beide werden durch Abdampfen und Krystallisiren von einander getrennt und das Fluornatrium entweder durch Kalk in Aetznatron oder durch überhitzte Wasserdämpfe in Natron und Flusssäure (?) übergeführt.

14) aus Glaubersalz und Flussspath. Nach den (sehr der Beachtung werthen) Versuchen von F. Jean[3]) kann man durch Zusammenschmelzen von Flussspath, kohlensaurem Kalk, Glaubersalz und Kohle durch Auslaugen der geschmolzenen Masse Fluornatrium erhalten, welches wie bei dem vorhergehenden Verfahren in Aetznatron übergeführt wird. Der Process verläuft in folgender Weise:

Flussspath	2 CaFl	geben	Fluornatrium	2 NaFl
Glaubersalz	$2\,NaO,SO_3$		Schwefelcalcium	2 CaS
Kohlensaurer Kalk	CaO,CO_2		Kohlenoxyd	11 CO
Kohle	10 C		Aetzkalk	CaO

§. 99.

III. Soda aus Natronsalpeter.

Sieht man von der Verwendung des salpetersauren Natrons zur Fabrikation der Salpetersäure und zur Bereitung von Chlor nach dem Patente von Dunlop und Jumant ab (vergl. Seite 246), wo in beiden Fällen das Natron des Natronsalpeters als Glaubersalz auftritt, so sind nachstehende sechs verschiedene Principien bisher in Vorschlag gebracht oder angewendet worden, um das Natron des Natronsalpeters der Sodafabrikation dienstbar zu machen:

1) aus Natronsalpeter und Kohle. Duhamel (1735) schon wusste, dass wenn man kubischen Salpeter mit Kohlenpulver verpuffe und den Rückstand mit Wasser auslauge, kohlensaures Natron erhalten werde. Die Richtigkeit dieser Beobachtung ward durch Marggraf (1762) bestätigt. E. F. Leuchs[4]) führt in seiner Anleitung zur Fabrikation des Natrons bei Gelegenheit der Besprechung von An-

1) Vergl. Seite 279.
2) Jahresbericht 1866 p. 130.
3) Dingler's polyt. Journ. CLXXXIX p. 326.
4) E. F. Leuchs, Fabrikation des Natrons 1844 p. 140.

thon's Versuchen über die Darstellung von Soda aus Natronsalpeter durch Verpuffen mit Kohle an, dass diese Methode bei billigeren Preisen des Natronsalpeters wol anwendbar sei (vorausgesetzt, dass die entweichenden salpetrigen Dämpfe zur Salpetersäurefabrikation Verwendung finden). Die von Hargreaves [1]) neuerdings vorgeschlagene Methode, aus der bei seinem Stahlbildungsprocesse mittelst Natronsalpeters abfallenden Stahlschlacke und Stahlcinders kohlensaures Natron zu gewinnen, kommt ebenfalls auf obiges Princip hinaus.

2) aus Natronsalpeter und Braunstein. Wöhler [2]) hat gezeigt, dass beim Glühen eines Gemenges von Natronsalpeter und Braunstein die Salpetersäure vollständig zersetzt werde und ein Gemenge von Natron und einer niedrigern Oxydationsstufe des Mangans zurückbleibt.

3) aus Natronsalpeter und kohlensaurem Kali. Die ersten Vorschläge, durch Zersetzen gleicher Aequivalente Natronsalpeters und kohlensauren Kalis Kalisalpeter und Soda darzustellen, rühren meines Wissens von E. F. Leuchs [3]) her. Anthon [4]) fand 1840 bei seinen im grösseren Maassstabe ausgeführten Versuchen, dass die Methode vorzügliche Resultate gäbe. Später ist sie, wie bei Gelegenheit der Beschreibung der Fabrikation des Conversionssalpeters (p. 98) ausführlich geschildert wurde, durch Gentele, Wöllner, Grüneberg, C. Nöllner u. A. in die Fabrikpraxis eingeführt worden.

4) aus Natronsalpeter und Aetzkali. Diese Methode der Darstellung von Aetznatron und Kalisalpeter (vergl. Seite 101) wurde zuerst von Landmann [5]) und Gentele [6]) in Vorschlag gebracht und von C. Nöllner [7]) im Grossen ausgeübt. Nach Lunge [8]) ist sie in England im Schwunge.

5) aus Natronsalpeter und schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk etc. F. Kuhlmann [9]) zeigte 1862, dass Natronsalpeter beim Glühen mit den genannten Sulfaten in Glaubersalz übergehe und Untersalpetersäure entweiche, welche mit Wasser zusammengebracht, Salpetersäure bilde. Er suchte auf diesen Vorgang ein Verfahren der Salpetersäure- und Glaubersalzfabrikation zu begründen.

6) aus Natronsalpeter und Kieselsäure oder Thonerde. Dass beim Glühen eines Gemenges von Salpeter mit Thon, Bolus oder

1) Dingl. polyt. Journal CLXXXVII p. 480; CLXXXVIII p. 193.
2) Ann. der Chemie und Pharm. CXIX p. 375; Jahresbericht 1861 p. 169.
3) E. F. Leuchs, Anleitung zur Fabrikation von Natron 1844 p. 60.
4) Hessler's Mittheilungen 1842 p. 80.
5) Dingl. polyt. Journ. CXVII p. 78.
6) Dingl. polyt. Journ. CXVIII p. 200.
7) Polyt. Centralblatt 1868 p. 264.
8) Jahresbericht 1866 p. 223 u. 225.
9) Jahresbericht 1862 p. 240.

Thonerde die Salpetersäure ausgetrieben werde, wusste schon 1648 Glauber, der auf dieses Verhalten eine Methode des Scheidewasserbrennens zu gründen suchte. In neuerer Zeit ist man auf die Zersetzbarkeit des Salpeters durch Kieselsäure (Reich [1]) und durch Thonerde [2]) wieder aufmerksam geworden; man könnte auf diese Reaktion ein Verfahren der Salpetersäurebereitung gründen, wobei kieselsaures oder thonsaures Natron als Nebenprodukt auftreten, die durch Kohlensäure in Soda überführbar sind. Eine Sodadarstellungsmethode auf dieses Princip basirt, liessen sich J. Pool, W. Stace und H. Backer 1867 für England patentiren [3]).

§. 100.

IV. Soda aus Kryolith.

Von dem Kryolith (Natriumgehalt = 32,5 Proc.) war durch einen Grönlandsfahrer ein grosses Stück nach Kopenhagen gekommen. Schumacher [4]) gab davon 1795 die erste Nachricht, und die merkwürdigen Eigenschaften des Minerals wurden nachher durch Abildgaard und d'Andrada genauer bekannt. Klaproth [5]), Vauquelin [6]) und Berzelius [7]) ermittelten seine Zusammensetzung. Der Fundort des Kryoliths blieb indessen lange unbekannt, bis es Giesecke bei seinem Aufenthalte in Grönland gelang, ihn nach langem vergeblichen Suchen aufzufinden. Bis zum Jahre 1849 war der Kryolith nur in den Mineraliensammlungen zu treffen. Seit dieser Zeit aber beschäftigte sich J. Thomsen in Kopenhagen mit dem Studium des Kryoliths in technischer Hinsicht und entdeckte die Zersetzbarkeit desselben durch Kalk. Zu seinem Bekanntwerden trug auch Heinrich Rose [8]) bei, welcher 1855 die Anwendung des Kryoliths zur Aluminiumfabrikation vorschlug. Die erste kleine Fabrik, die sich mit der Verarbeitung des Kryoliths [9]) abgab, wurde 1857 in Kopenhagen, die erste grosse Fabrik 1858 zu Oeresund bei Kopenhagen angelegt, 1861 eine Fabrik in Harburg errichtet, welcher später solche in Berlin, Mannheim, Prag, in Schlesien (auf der Silesia bei Sarau), in Pittsburg [10])

1) Jahresbericht 1861 p. 224.
2) Jahresbericht 1865 p. 250.
3) Jahresbericht 1867 p. 198.
4) Hausmann, Handbuch der Mineralogie 1847 II p. 1443.
5) Klaproth's Beiträge III p. 214.
6) Hauy, Traité II p. 158.
7) Vet. Acad. Handl. 1823 p. 315.
8) Dingl. polyt. Journ. CXXXVII p. 363.
9) Jahresbericht 1862 p. 292.
10) Die *Pennsylvania Salt manufacturing Company* verarbeitet in ihrer Fabrik Natrona bei Pittsburg jährlich gegen 50,000 Ctr. Kryolith.

in den Vereinigten Staaten u. A. folgten. Der Urheber der Kryolithindustrie ist J. Thomsen.

Der Kryolith hat die Formel $Al_2 Fl_3$, 3 NaFl und besteht in 100 Theilen aus

Fluor	54,5 Th.
Aluminium	13,0 ,,
Natrium	32,5 ,,

100 Theile Kryolith (nach obiger Formel[1]) berechnet) können bei ihrer Zersetzung liefern

305	Th.	Alaun und
75	,,	calcinirte Soda oder
203	,,	krystallisirie Soda oder
44	,,	Aetznatron oder
119,5	,,	Natronbicarbonat.

Die Produktion an Kryolith betrug

im Jahre 1856	6860	Centner
,, ,, 1860	202,500	,,
,, ,, 1866	264,680	,,
,, ,, 1867	397,006	,,
,, ,, 1868	525,820	,,

Die Abscheidung des Natrons (und der Thonerde) aus dem Kryolith kann auf folgende Weise geschehen:

1) Zerlegung des Kryoliths durch kohlensauren Kalk auf trocknem Wege nach Thomsen's Methode[2]). Man erhitzt ein Gemenge von 1 Aeq. Kryolith mit 6 Aeq. kohlensaurem Kalk. Es bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure in Wasser lösliches Natronaluminat und unlösliches Fluorcalcium: $(Al_2Fl_3 + 3\,NaFl) + 6\,CaO,CO_2 = Al_2O_3, 3\,NaO + 6\,CaFl + 6\,CO_2$. In Kopenhagen geschieht die Zersetzung des Gemenges von Kryolith und Kreide durch Steinkohlenfeuer, welches einestheils über das auf Steinplatten ausgebreitete Schmelzgut hinwegstreicht, dann aber auch unter den Steinplatten hindurchgeht. In Folge dieser gleichmässigen Erhitzung entstehen wenig oder gar keine Klumpen. In der Harburger Fabrik findet bei Anwendung eines gewöhnlichen Flammenofens an der Feuerbrücke gewöhnlich Sinterung statt, während an der Fuchsseite die Zersetzung nicht vollständig ist. Die beim Erkalten hart werdenden Klumpen lassen sich dann fast gar nicht auslaugen. Man zieht deshalb die glühenden Klumpen etwas früher, als die übrige Mischung, aus, zerdrückt dieselben, reibt sie mit eisernen Krücken durch ein Drahtsieb, zermalmt die Siebgröbe unter Kollermühlen, glüht nochmals, siebt wieder und erhält dann dieselben Resultate, wie in Kopenhagen. Das Mengen der Bestandtheile geschieht

1) Bing (Jahresbericht 1862 p. 235) erhielt aus 100 Kil. Kryolith im Grossen 175 Kil. krystallisirte Soda.

2) Jahresbericht 1862 p. 292; 1863 p. 339.

entweder blos unter Kollermühlen oder besser, indem man das unter solchen Mühlen Zerkleinte in einem grossen eisernen Rollirfass mit 25 Stück eisernen 24pfündigen Kanonenkugeln rotiren lässt. Man erhält dabei eine um 4 Proc. höhere Ausbeute. Man laugt alsdann das Natronaluminat mit Wasser aus und leitet in die Lösung die bei der vorhergehenden Schmelze entwichene Kohlensäure, welche unter Bildung von kohlensaurem Natron Thonerdehydrat ausscheidet. Soll die Thonerde nicht gelatinös, sondern erdig und compact niederfallen, so fällt man nicht mit Kohlensäuregas, sondern mit zweifach-kohlensaurem Natron. Die geklärte Natronlauge giesst man ab und versiedet sie auf Soda, während die ausgewaschene Thonerde in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Diese Lösung wird entweder zur Bildung von Alaun mit einem Kalisalz versetzt oder für sich abgeraucht und das entstehende feste Salz unter dem Namen concentrirter Alaun in den Handel gebracht.

2) Zerlegung des Kryoliths durch Aetzkalk auf nassem Wege nach Sauerwein[1]). Kocht man höchst fein gemahlenen Kryolith (1 Aeq. = 238 Th.) mit Kalkmilch aus gebranntem und gelöschtem, möglichst eisenfreiem Kalk (6 Aeq. = 168 Th.) in einem Bleigefäss, so entsteht mit grosser Leichtigkeit eine Lösung von Natronaluminat und unlöslichem Fluorcalcium: $(Al_2Fl_3 + 3\,NaFl) + 6\,CaO = Al_2O_3, 3\,NaO + 6\,CaFl$. Nachdem sich das Fluorcalcium abgesetzt hat, decantirt man die klare Lauge, wäscht den Rückstand einige Male aus, giebt die ersten Waschwasser zur Hauptlauge und benutzt die letzten Laugen statt Wasser bei einer nächsten Operation. Zur Abscheidung der Thonerde behandelt man die Lösung in der Hitze mit höchst fein gepulvertem überschüssigen Kryolith unter stetem Umrühren, wobei die Zersetzung nach der folgenden Formel vor sich geht:

$$(Al_2O_3, 3\,NaO) + (Al_2Fl_3 + 3\,NaFl) = 2\,Al_2O_3 + 6\,NaFl.$$

Da die ausgeschiedene fein vertheilte Thonerde den Kryolith zu umhüllen strebt, so wendet man letzteren höchst fein zertheilt im Ueberschuss unter stetem Rühren an. Die Umwandlung der Stoffe hat stattgefunden, wenn sich in der Lösung kein Aetznatron mehr findet, dessen Vorhandensein bei Zusatz von Salmiaklösung zu einer filtrirten Probe an dem Thonerde-Niederschlag beim Erhitzen sich kund giebt. Ist diess nicht mehr der Fall, so lässt man sich die Lauge klären, zieht die klare Lösung des Fluornatriums ab, wäscht die rückständige Thonerde aus und verfährt damit wie oben angegeben. Durch Kochen der Fluornatriumlösung mit gebranntem und gelöschtem Kalk erzeugt man Aetznatron, welches von dem Fluorcalcium-Niederschlag getrennt und durch theilweises oder vollständiges Eindampfen in Natronlauge oder festes Aetznatron verwandelt wird.

1) Jahresbericht 1857 p. 395; 1862 p. 297.

3) Zerlegung des Kryoliths durch Schwefelsäure[1]). In der Fabrik von Weber in Kopenhagen gewinnt man durch Zersetzen von Kryolith mit Schwefelsäure und Behandeln des erhaltenen schwefelsauren Natrons (nach Leblanc) mit kohlensaurem Kalk Soda und als Nebenprodukt schwefelsaure Thonerde: Der Kryolith erfordert zu seiner Zersetzung auf 1 Aeq. (238 Th.) 6 Aeq. und zwar 240 Th. wasserfreie oder 321 Th. gewöhnliche englische Schwefelsäure des Handels und giebt dabei neutrale schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Natron und Fluorwasserstoffsäure nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} Al_2Fl_3,\ 3\ NaFl \\ 6\ SO_3,HO \end{matrix}\right\} \text{geben} \left\{\begin{matrix} Al_2O_3,\ 3\ SO_3 + 3\ NaO, \\ SO_3 + 6\ HFl. \end{matrix}\right.$$

Dampft man die Lösung ein und lässt krystallisiren, so scheidet sich das schwefelsaure Natron aus und die übrig bleibende, an schwefelsaurer Thonerde reiche Mutterlauge liefert das Material zur Alaunbereitung. Dieses Verfahren erfordert besondere Feuerung und besondere Apparate, liefert theurere Produkte und die Arbeiten sind umständlicher, als bei den vorigen, das Glaubersalz muss erst noch in Soda verwandelt werden, wobei die Hälfte der zur Zersetzung des Kryoliths angewandten Schwefelsäure verloren geht. Ausserdem muss die Fluorwasserstoffsäure entfernt oder in eine technisch zu verwerthende Verbindung übergeführt werden. Nach Persoz' Vorschlag erhitzt man den Kryolith mit dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in Platingefässen bis zum Ueberdestilliren des grössten Theils der Säure und unter Auffangung der Flusssäure. Aus dem Rückstand zieht man mit wenig kaltem Wasser den grössten Theil des darin enthaltenen zweifach schwefelsauren Natrons aus, bringt die ungelöst bleibende wasserfreie schwefelsaure Thonerde durch Kochen mit Wasser in Lösung und wandelt dieselbe durch Zusatz von schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak in eisenfreien Alaun um. Das zweifach-schwefelsaure Natron wird zur Trockne verdampft und die trockne Masse in Retorten destillirt, wobei rauchende Schwefelsäure übergeht und Glaubersalz zurückbleibt.

4) Zerlegung des Kryoliths mit Baryt[2]). Die Reaktion dabei verläuft genau auf dieselbe Weise wie bei der Aufschliessung des Kryoliths mit Aetzkalk oder mit kohlensaurem Kalk, je nachdem man sich des Aetzbaryts oder des Witherits bedient. Das hierbei sich bildende Fluorbarium wird durch Glaubersalz in Barytweiss und in Fluornatrium übergeführt, welches letztere entweder durch Kalk oder Baryt oder nach Weldon's Vorschlägen, durch überhitzte Wasserdämpfe in Aetznatron verwandelt wird.

5) Zerlegung des Kryoliths durch Natrium. Diese Sodabereitungsweise unterscheidet sich von allen übrigen Methoden dadurch,

1) Jahresbericht 1859 p. 212.
2) Jahresbericht 1863 p. 343.

dass sie die einzige ist, bei welcher die Hälfte der producirten Soda aus metallischem Natrium (mithin synthetisch) entstanden ist. Sie wird nach den Vorschlägen von Ch. Tissier[1]) mit der Darstellung von Aluminium und Magnesium verbunden. Das auftretende Fluornatrium wird entweder durch Kalk oder durch Magnesia in Aetznatron übergeführt.

Seit 1867[2]) stellt man indessen in England reines Natronhydrat ganz auf synthetischem Wege durch Verbrennen von Natrium mit Wasser dar.

§. 101.

V. Soda aus Natronfeldspath.

Unter den zahlreichen Vorschlägen (vergleiche Seite 19), die sich auf die technische Abscheidung der Alkalien aus dem Feldspath und feldspathhaltigen Gesteinen beziehen, ist nur der von Ward[3]) herrührende beachtenswerth. Nach demselben wird der bis zur Feine des Portlandcementes gemahlene Feldspath mit fein gepulvertem Flussspath und einem Gemenge von Kreide und Kalkhydrat gemengt und in einem Cementbrennofen gefrittet. Die Fritte, welche durch den Kreidezusatz porös und deshalb leicht auszulaugen ist, wird mit Wasser ausgelaugt, wodurch das Alkali des Feldspathes im kaustischen Zustande in Lösung tritt. Der ausgelaugte Rückstand wird als Cement verwendet.

§. 102.

Leblanc's Verfahren der Sodafabrikation.

Allgemeines.

Aus den vorstehenden Abschnitten, die einen geschichtlichen Ueberblick über die Entwickelung und den gegenwärtigen Standpunkt der Sodafabrikation zu geben bestimmt sind, geht hervor, dass wenn man von den verhältnissmässig geringen Mengen Soda absieht, deren Natron aus dem Natronsalpeter oder dem Kryolith stammt, alle Soda heutigen Tages nach Leblanc's Process (vergl. Seite 262 und 281) dargestellt wird. Nachdem die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen durch Max Schaffner, L. Mond, P. Hofmann u. A. mit Erfolg ins Leben getreten ist, gehört in der That Leblanc's

1) Jahresbericht 1863 p. 5.

2) Jahresbericht 1867 p. 187.

3) Jahresbericht 1858 p. 150 und A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1862 p. 51.

Process zu den vollkommensten auf chemische Grundsätze basirten Darstellungsmethoden [1]).

Das Fabrikationsverfahren zerfällt je nachdem man vom Sulfat oder vom Kochsalz ausgeht in drei oder in vier Phasen; diese sind, wenn man nun den letzten Fall als den gewöhnlichsten in Betracht zieht folgende:

1. Phase: Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat:
2. „ Umwandlung des Sulfates durch Calciniren mit einem Gemenge von Kalkcarbonat und Steinkohlenklein in Rohsoda (soude brute, *black-ball*);
3. „ Auslaugen der Rohsoda durch warmes Wasser;
4. „ Abdampfen der Lauge behufs der Gewinnung von marktgerechtem kohlensaurem Natron (krystallisirtem oder calcinirtem).

Diesen vier Stationen des Sodabildungsprocesses schliessen sich nun an als weitere Abschnitte

5. Phase: die Bereitung von Aetznatron und
6. „ die Verwerthung der Sodarückstände.

1. Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat.

Das Glaubersalz oder Sulfat, welches als Rohmaterial der Sodafabrikation dient, wird fast durchgängig aus Steinsalz (oder Kochsalz) und Schwefelsäure (nach dem Seite 235 beschriebenen Verfahren) gewonnen. Man kann annehmen, dass 50—75 Proc. aller Schwefelsäure, die in den Fabriken dargestellt wird, zur Sulfatbereitung dient. Im Jahre 1867 wurden in England allein über $7^1/_2$ Millionen Centner Sulfat gewonnen. Solcher Massenproduktion gegenüber verschwindet das kleine Quantum Sulfat gänzlich, welches (vergl. Seite 246) auf andere Weise erhalten wird.

Obgleich in England zur Sulfatfabrikation ein Steinsalz von merkwürdiger Weisse und Reinheit Anwendung findet, indem es weder Chlormagnesium noch erdige Bestandtheile enthält, ist doch das englische Sulfat minder rein als das französische und deutsche Fabrikat. Wäh-

1) Vor der Einführung der Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen, war die schwache Stelle des Leblanc'schen Processes der Verlust des ganzen angewandten Schwefels, was auf jeden Centner Soda von 90 Proc. 136 Pfund Schwefelsäure zu 80° B. oder circa $^1/_3$ Centner Schwefel ausmachte. Dieser Verlust wird durch die Schwefelregeneration theilweise beseitigt. Durch diese Wiedergewinnung des Schwefels sind die grossen Sodafabriken in Aussig, Mannheim, Utrecht, Harkorten bei Hagen, Hruschau in Oesterreich, Dieuze in Lothringen, die Rhenania bei Aachen (unter Hasenclever's Leitung) u. a. zugleich Werkstätten geworden für eine grossartige Schwefelgewinnung.

rend mitunter letzteres 98—99 Proc. neutrales Sulfat ohne den geringsten Ueberfluss von Säure enthält, finden sich in dem englischen Sulfat stets einige Procente Chlornatrium. Kauft der englische Sodafabrikant sein Sulfat, so ist er mit einem Fabrikat von 96 Proc. zufrieden, während Diejenigen, die ihr Sulfat für den eigenen Gebrauch darstellen, in der Regel auf einen Gehalt von mindestens 97 Procent sehen. Nach den Angaben Chandelon's ist der Gehalt des englischen und belgischen Sulfates folgender:

	Englisches	Belgisches Fabrikat.	
		a.	b.
Wasser	1,27	0,48	0,29
Schwefelsaures Natron	93,14	94,09	95,29
Chlornatrium	1,66	0,14	0,37

J. Brown fand in wasserfreiem englischem Sulfat 96,21 Proc. schwefelsaures Natron und 1,09 Proc. Chlornatrium.

In deutschen Sulfatsorten (1867), zum grössten Theile aus Sodafabriken Rheinland-Westphalens stammend, fanden sich

	a.	b.	c.	d.	e.
Wasser	2,05	1,73	2,16	2,52	6,2
Schwefelsaures Natron	94,86	95,62	95,93	96,84	92,6
Chlornatrium	1,50	1,69	0,87	0,62	2,8

Es ist bei dem zur Sodabereitung dienenden Sulfate darauf zu sehen, dass das Sulfat keine oder nur geringe Mengen von freier Schwefelsäure enthalte (nach Chandelon enthält das englische Sulfat 1,5 Proc., das belgische 1,3 — 2,5 Proc. freie Schwefelsäure, oder richtiger gesagt Schwefelsäure in Form von Natronbisulfat; J. Brown fand im englischen Sulfat 0,88 Proc. freie Säure). Das Sulfat, wie es die chemischen Fabriken liefern, enthält stets Eisen in wechselnder Menge und zwar meist in Gestalt von schwefelsaurem Eisenoxyd (nach Chandelon 0,138—0,75—0,97 Proc.). Es ist von Wichtigkeit, dass das Eisensalz beim Calciniren nicht zersetzt worden sei. Gegentheilig ist das Sulfat durch ausgeschiedenes Eisenoxyd roth gefärbt und giebt im Sodaofen eine schlechte Schmelzung. Soll das Sulfat nicht zur Sodabereitung, sondern in der Spiegelglasfabrikation Verwendung finden, so muss das Sulfat vom Eisen befreit werden, indem man das Eisenoxyd nach dem Lösen des Salzes mit Kalk fällt, die klare Lösung wieder abdampft und das Produkt trocknet [1]).

1) Vergl. G. Jaeckel, Jahresbericht 1861 p. 289.

§. 103.

2. Umwandlung des Sulfates in Rohsoda.

Die Umwandlung des Sulfates in Rohsoda (soude brute, *black-ball*) geschieht durch Calciniren desselben mit einem Gemenge von Kalkcarbonat und Steinkohlenklein in dem Sodaofen.

Was das Kalkcarbonat betrifft, welches in Form von Kreide, Marmor, Kalkstein, Muschelkalk verwendet wird, so ist darauf zu sehen, dass dasselbe nicht viel Magnesia und nur geringe Mengen von Eisen, Thonerde und Kieselerde enthalte. In England wendet man fast durchgängig Kreide an. Das Kalkcarbonat wird gestampft und dann unter eisernen Walzen so weit gemahlen, dass die gröbsten Theile nicht mehr als Erbsengrösse haben.

Die Kohle war früher Holzkohle, seit geraumer Zeit aber ist sie durchweg nur Steinkohle und zwar meist wasserstoffreiche Backkohle, doch wenden englische Fabrikanten hier und da auch Anthracitkohle (mit 4—9 Proc. Asche) an. Die zur Sodafabrikation dienende Mineralkohle muss möglichst aschenfrei sein und in der Asche möglichst wenig Silicate enthalten. Hier und da hat man die Kohle durch Asphaltpech (Theerasphalt) zu ersetzen versucht.

Die drei Materialien (Sulfat, Kalkcarbonat und Kohle) werden nur oberflächlich mit einander gemischt. Die von Leblanc aufgestellten Mischungsverhältnisse sind folgende:

100 Th. schwefelsaures Natron,
100 ,, kohlensaurer Kalk,
50 ,, Kohle.

Auf 100 Th. schwefelsaures Natron vaiiren die Mengen Kreide von 90,2 bis 121, die der Kohle von 40,3 bis 73, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher die von zehn verschiedenen Fabriken angewendeten Verhältnisse zusammengestellt sind:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sulfat	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide	100,7	110	103	97,5	115	121	115	93,6	100	90,2
Kohle	73	50	61,7	55,6	35	46,6	68	40,4	40,3	42,1

Diese Abweichungen von der Leblanc'schen Vorschrift erklären sich durch die verschiedene Reinheit der Materialien. Um das Verhältniss der Kohle richtig abschätzen zu können, müsste man die chemische Zusammensetzung der benutzten Kohle wissen. Einige Fabriken benutzen anthracitische Steinkohlen, welche bis 80 Proc. Koks liefern und sehr wenig (4 bis 5 Proc.) Asche hinterlassen. Andere nehmen Kohlen, welche nur ungefähr 60 Proc. Koks und 10 bis 15, ja selbst 18 Proc. Asche geben. Die Verschiedenheit zweier Kohlensorten kann

sich daher auf 20 bis 30 Proc. Kohlenstoff belaufen, wobei die Kohlenwasserstoffe als reducirende Körper ausser Acht gelassen sind. Nach den Versuchen von J. Kolb [1]) ist es ziemlich gleichgültig, welche Kohle man anwendet. Als er statt Steinkohle Koks, Holzkohle, Sägespäne, Pech oder Torf anwendete, erhielt er ziemlich dieselben Resultate. Wichtig ist aber, nicht eisenhaltige Steinkohle zu verwenden.

Beachtet man nun das Verhältniss zwischen schwefelsaurem Natron und Kreide und nimmt man für reinen Kohlenstoff die Zahl 50,7 (bezogen auf das schwefelsaure Natron); so bewegen sich die obigen Verhältnisse zwischen den beiden Grenzen

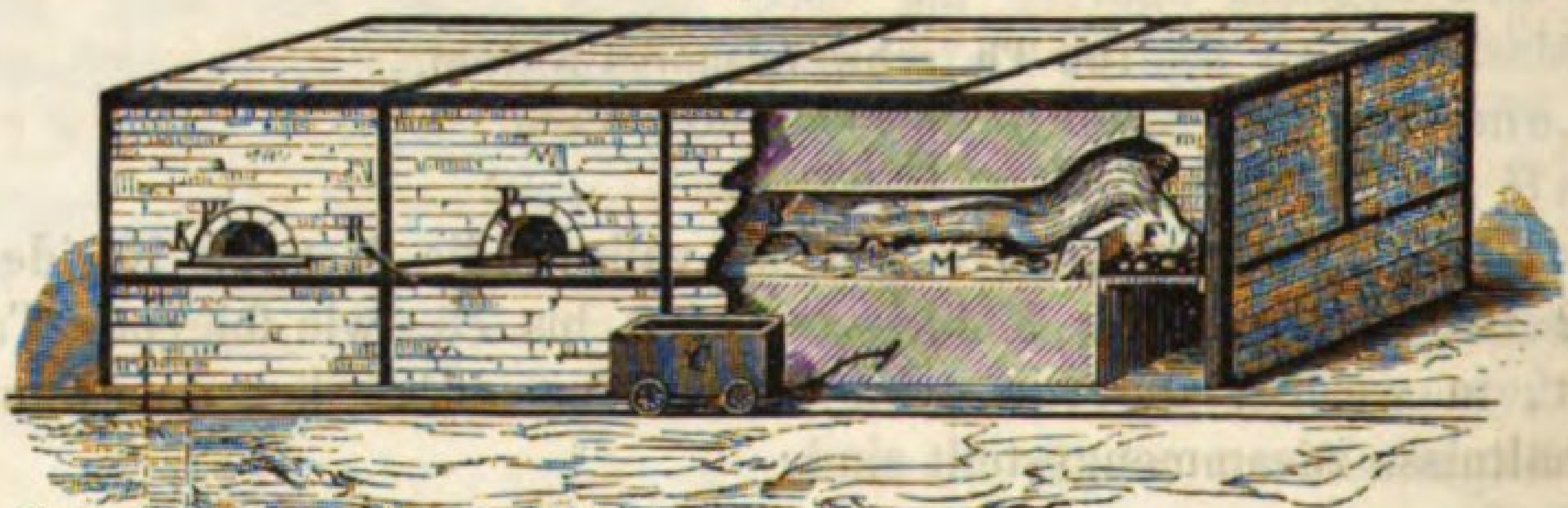
I. $3\,(NaO, SO_3) + 4\,(CaO, CO_2) + 18\ C$ und
II. $2\,(NaO, SO_3) + 2\,(CaO, CO_2) + 12\ C$

nach den Angaben von Scheurer-Kestner. J. Kolb (1866) giebt einer Mischung den Vorzug, welcher der Formel $3\,(NaO, SO_3) + 4\,(CaO, CO_2) + 13\ C$ entspricht.

§. 104.

Das Gemenge wird auf dem Herde eines Flammenofens (Sodaofen, four à soude, *balling-furnace*) calcinirt. Die Construction dieser Oefen ist in den Details wol verschieden, im Principe dagegen immer gleich. Wir wählen zur Beschreibung zunächst die einfachste und gebräuchlichste Form (Fig. 44). Der Ofen ist aus feuerfesten

Fig. 44.



Backsteinen ausgeführt und durch eiserne Bänder, die aussen angebracht sind, zusammengehalten. Er hat

eine Länge von 6 Meter
„ Breite „ 2 „
„ Höhe „ 2 „

Die Sohle liegt auf einer Mörtelschicht und besteht ebenfalls aus feuerfesten Steinen. Der ursprüngliche Ofen Leblanc's war recht-

1) J. Kolb, Jahresbericht 1866 p. 147.

winklig, später wurde er durch d'Arcet in einen elliptischen Ofen verwandelt. Bei dem gegenwärtig üblichen Sodaofen bildet somit die Herdsohle eine Ellipse, ebenso auch das Gewölbe, das von der Sohle 40 Centimenter entfernt ist. *F* ist der mit Rost versehene Feuerraum, A die Feuerbrücke. Von hier aus geht das Gewölbe abwärts bis zum andern Ende des Ofens, wo sich eine Thüre, ähnlich den beiden Seitenthüren *P* und *K* befindet, die zum Umrühren und Ausziehen des auf dem Herd befindlichen Soda dienen. Vor jeder Thür ist eine eiserne Walze angebracht, um die Arbeit mit dem Rühreisen *R* zu erleichtern. Links und rechts von der Thüre endlich sind Abzugskanäle für den Rauch und die flüchtigen Produkte der Reaction vorhanden, von denen der eine in Fig. 44 durch Punkte angedeutet ist.

Ehedem wurde der Ofen mit dem fein gemahlenen und sorgfältig gemischten Material beschickt, während man es gegenwärtig vorzieht, die Materialien in Brocken anzuwenden, damit man die Sodablöcke porös erhalte, wodurch das Zertheilen befördert und das Auslaugen erleichtert wird. Man bringt das Gemisch auf den Herd des stark angeheizten Ofens. Der Arbeiter giebt lebhaftes Feuer, die Masse kommt in breiigen Fluss u. Kohlenoxydgasblasen brechen hervor, die mit blauer Flamme verbrennen. Sobald die Flämmchen, die man in den englischen Sodafabriken *candles*, in den französischen *chandelles* nennt, nur noch vereinzelt erscheinen, wird die Hitze gemässigt und die Masse mit eisernen Krücken tüchtig durchgearbeitet. Giebt sich die Reaction durch das Aufhören der Gasentwickelung als beendigt zu erkennen und ist an einem dem Ofen entnommenen Muster die richtige Beschaffenheit des Produktes zu ersehen, zieht man die Masse mit den Krücken in eiserne Kästen, die neben den Ofenthüren auf Eisenbahnwägen sich befinden, und lässt sie darin erstarren und erkalten.

Im Gegensatz zu den vorstehenden Angaben über die Behandlung der Schmelze im Sodaofen, hält es A. Rose nicht für zweckmässig, das Schmelzen bis zum Aufhören der Gasentwickelung fortzusetzen. Man bearbeitet nach ihm die Masse im Ofen nur wenig, bis sie in breiigen Fluss gekommen ist, dann aber wird sie so lange gekrückt, bis die Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen, und hierauf wird die Schmelze sofort aus dem Ofen gezogen. Schmilzt man noch länger, so bildet sich wieder schwefelsaures Natron. Das Umkrücken der Schmelze zu gehöriger Zeit ist nach Rose von der grössten Wichtigkeit. Während des Krückens wird das Feuer nicht geschürt, sondern man lässt abbrennen, damit in den Feuergasen die Kohlensäure vorherrsche. Dass erst gegen das Ende des Processes das kohlensaure Natron sich rasch vermehrt, ergeben die Analysen von Proben der Masse, die in verschiedenen Perioden der Gare genommen wurden, eben so gewiss aber ist, dass die Qualität der Soda abnimmt, sobald der Sauerstoff der Verbrennungs-

gase nicht mehr von sich entwickelnden brennbaren Gasen in Anspruch genommen wird.

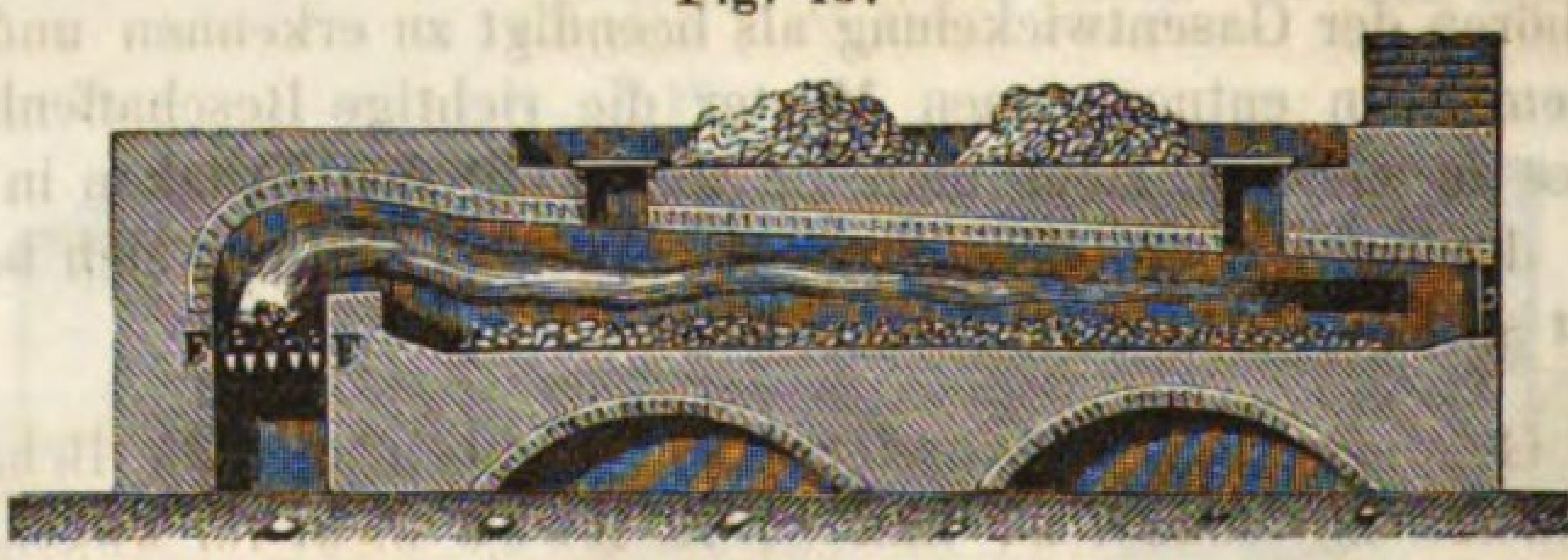
In den grössten Sodaöfen nimmt man 1500 Kilogr. (= 30 Ctr.) Mischung auf einmal in Arbeit, die vom Eintragen an bis zum Ziehen vier Stunden erheischt. Gegenwärtig kommt man jedoch in England immer mehr von den grossen Oefen ab, denen man vorwirft, dass sie nicht gleichmässig genug erhitzt werden können, um homogene Produkte zu liefern und dass sie zu schwere Werkzeuge erforderten. Die kleinen Oefen consumiren allerdings mehr Brennstoff, die verlorene Hitze wird aber noch zum Abdampfen der Rohsodalauge benutzt. Auf eine Herdfläche von 10 Quadratmetern macht ein Arbeiter dreizehn Beschickungen à 403 Kilogr. fertig. Eine jede Beschickung besteht aus:

Sulfat	152,3 Kilogr.
Kalkstein in 2—3 Centimeter grossen Stücken	158,7 ,,
Steinkohlenklein	92 ,,
	403 Kilogr.

Sobald die Mischung halbflüssig geworden ist, wird sie ununterbrochen gekrückt bis zur vollkommenen Schmelzung. Zwischen dem Weichwerden und dem Schmelzen liegen 10 Minuten.

Während die deutschen, belgischen und französischen Sodaöfen gewöhnlich nur einen Herd haben, wendet man in England einen Ofen mit zwei Etagen (Fig. 45) an. Hier bleibt das Gemisch,

Fig. 45.



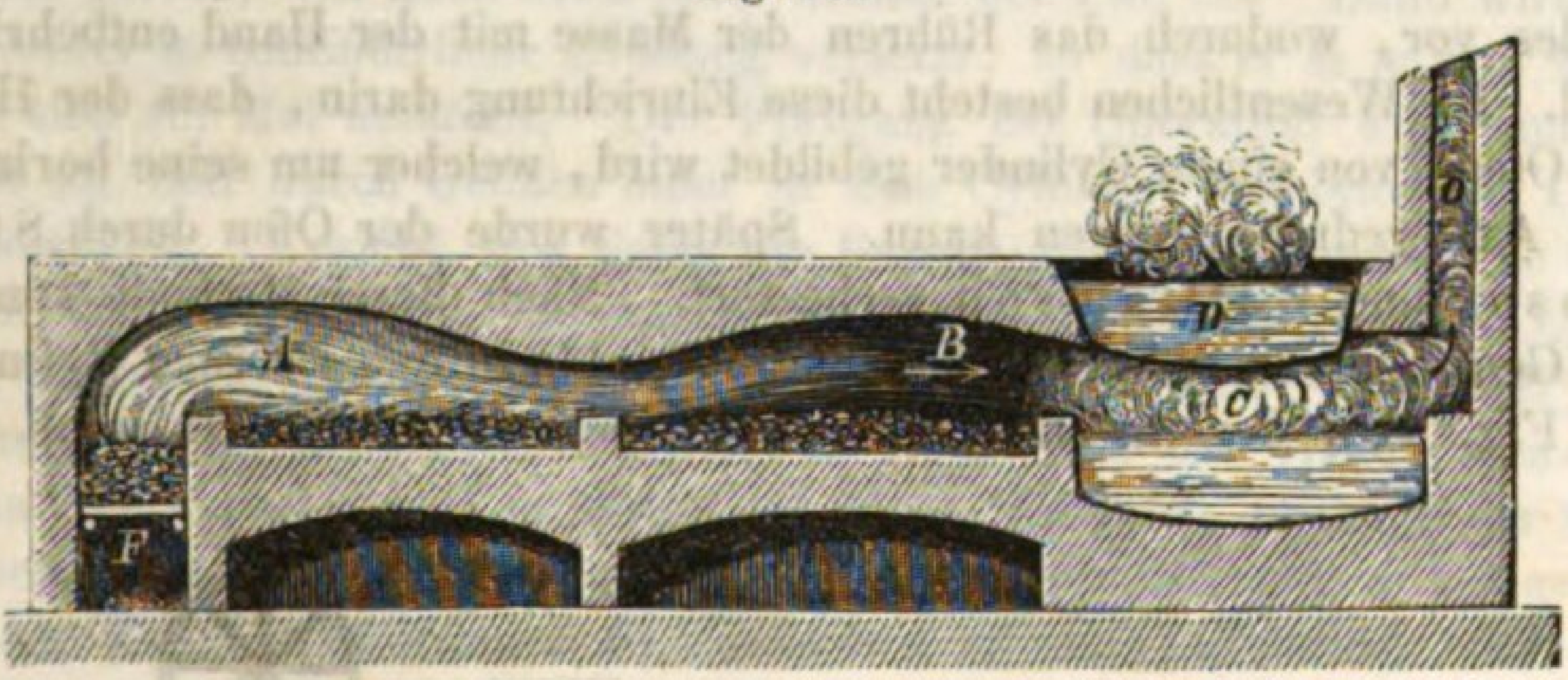
welches in der oberen Etage durch die verlorne Wärme vorbereitet wurde, nun etwa eine halbe Stunde auf dem unteren Herde, welcher den eigentlichen Arbeitsofen (four de travail proprement dit, *working furnace*) ausmacht. Es ist schwer zu entscheiden, ob das englische Verfahren (mit kleinen Oefen) oder das continentale Verfahren den Vorzug verdienen. Vom theoretischen Standpunkte aus scheint die englische Methode den Vorzug zu verdienen. Da man weniger Substanz (etwa 7—8 Centner, in den continentalen Fabriken dagegen 30 und mehr Centner) auf einmal verarbeitet, so ist die Arbeit weniger mühsam, die Manipulation leichter und das Gemisch bleibt kürzere Zeit einer intensiven Hitze ausgesetzt, welche wohl einen Verlust von Natrium durch Verflüchtigung nach sich ziehen könnte. In englischen Fabriken

verliert man nach den Untersuchungen von Wright (1867) bei der Umwandelung von Sulfat in Soda 20 Proc. des im Sulfat enthaltenen Natriums. Dieser Verlust vertheilt sich in folgender Weise:

Unzersetztes Sulfat	3,49 Proc.
Unlösliche Natronverbindungen	5,44 ,,
Verflüchtigung von Natrium	1,14 ,,
In den Rückständen bleibendes Natrium	3,61 ,,
Verlust beim Abdampfen und Calciniren der Laugen	6,56 ,,
	20,24 Proc.

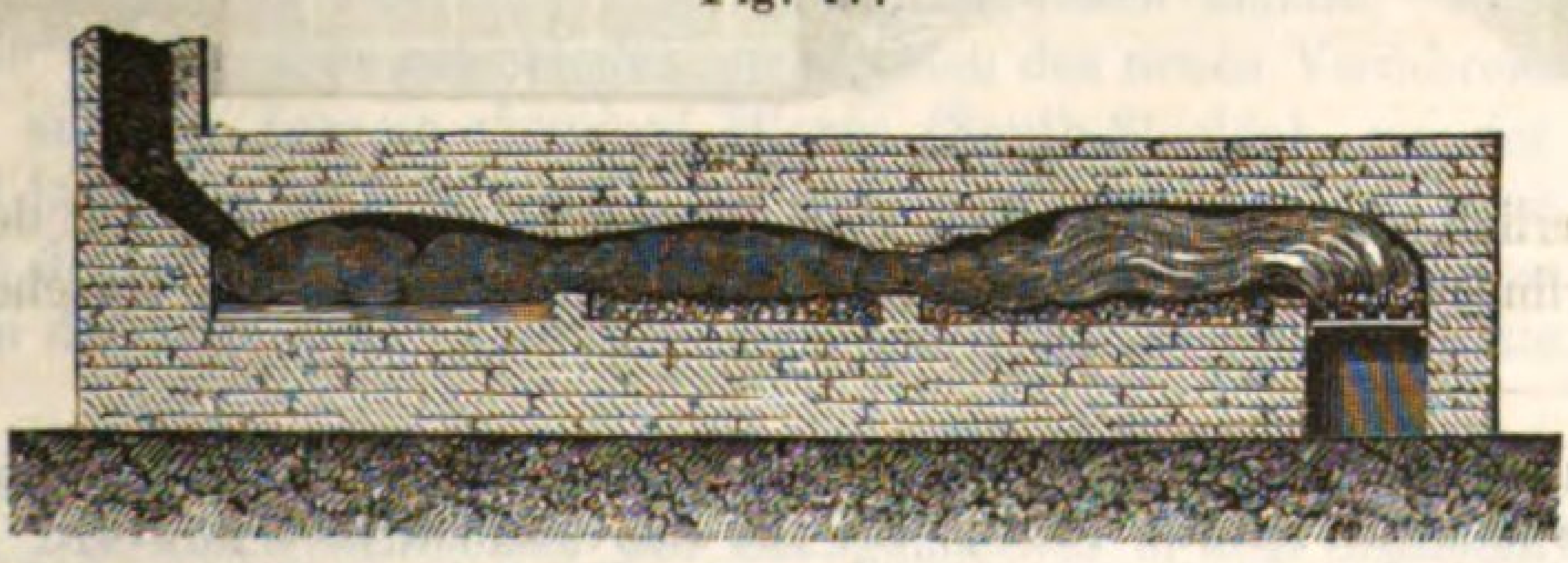
Da die Verbrennungsgase, welche von dem Herde des oben beschriebenen Sodaofens abziehen, eine sehr hohe Temperatur besitzen, so hat man zuweilen hinter dem Herde noch einen zweiten Herd angebracht, welcher dann zum Vorwärmen der Beschickung dient, während auf dem ersten die Soda fertig gemacht wird. Fig. 46 zeigt einen

Fig. 46.



solchen Ofen mit den beiden Herden A und B, und es ist hier noch eine dritte Abtheilung C vorhanden, von der Form einer Pfanne, um zugleich das Eindampfen der Sodalauge durch die darüber ziehenden heissen Gase zu bewerkstelligen. Ueber dieser Abtheilung befindet sich die Pfanne D, in welcher die Lauge concentrirt wird, ehe sie nach C kommt.

Fig. 47.

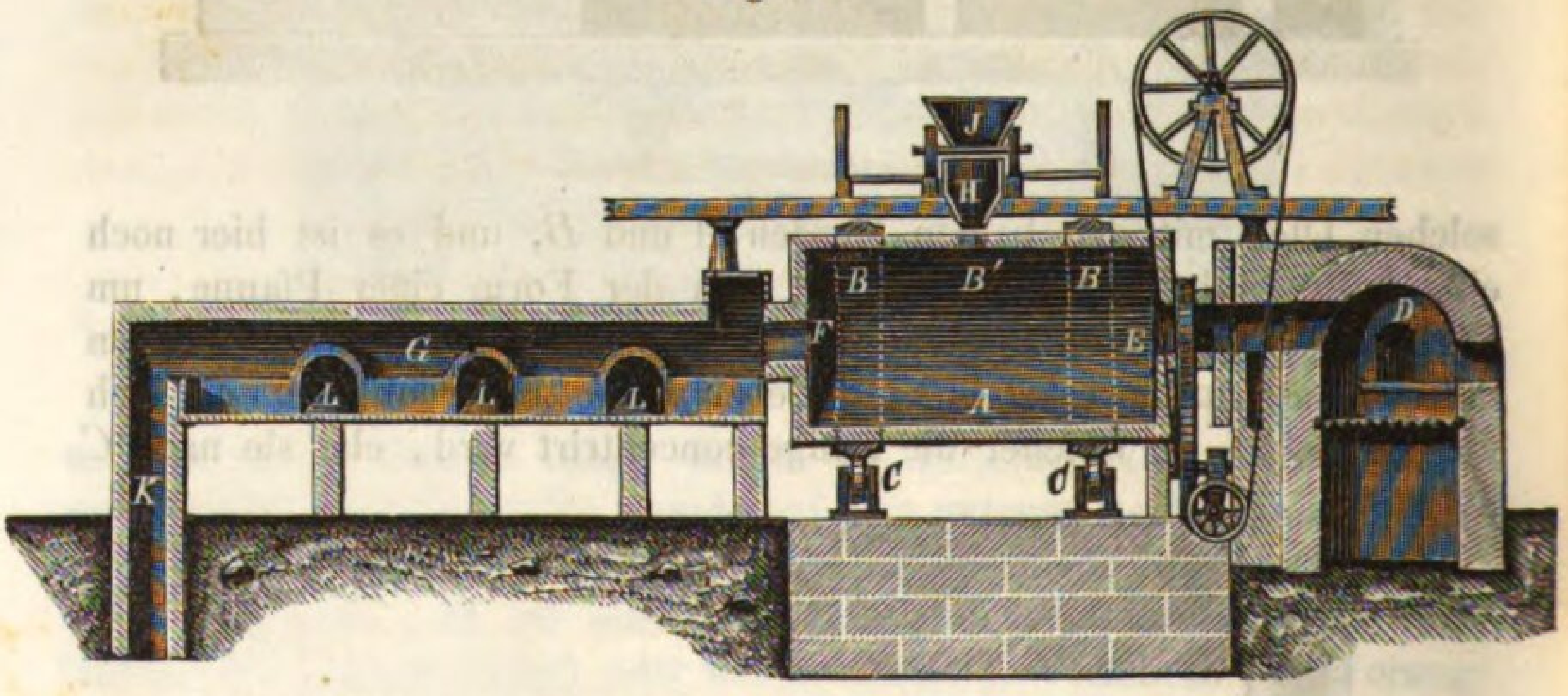


Zur Zeit, wo man das bei der Bildung des Sulfats auftretende Salzsäuregas ungenutzt durch den Schornstein entweichen liess, verband man bisweilen den Sodaofen mit dem Sulfatofen, wie es Fig. 47 zeigt. Von den drei Abtheilungen des Ofens dienen die zwei von der Feuerung am weitesten entfernten zur Sulfatbereitung, in der letzten Abtheilung lässt man die Schwefelsäure auf das Kochsalz einwirken, in der mittleren wird die Reaction beendigt und die erste ist ein gewöhnlicher Sodaherd. Diese Art Oefen soll noch jetzt in Marseille im Betrieb sein.

§. 105.

Eine eigenthümliche Art von Sodaofen, welche alle Beachtung verdient, ist der Sodaofen mit Drehherd (four rotatoire, *revolving soda-furnace*) [1]). Im Jahre 1853 schlugen Elliot und Russell [2]) die Vereinfachung der Sodafabrikation durch die Anwendung eines Drehherdes vor, wodurch das Rühren der Masse mit der Hand entbehrlich wird. Im Wesentlichen besteht diese Einrichtung darin, dass der Herd des Ofens von einem Cylinder gebildet wird, welcher um seine horizontale Axe gedreht werden kann. Später wurde der Ofen durch Stevenson und Williamson verbessert. Nach dieser Methode kommt das Gemenge von Sulfat, Kalkstein und Kohle in den eisernen Cylinder *A* (Fig. 48), der inwendig mit feuerfesten Steinen überkleidet ist.

Fig. 48.



Aeusserlich sind an demselben zwei Rippen *B* angegossen, mit denen der Cylinder auf zwei Paaren von mit entsprechenden Nuthen versehenen

1) Vergl. A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863 p. 23 (daraus in Monit. scientif. 1863 p. 451 und Jahresbericht 1863 p. 216).

2) Dingl. polyt. Journ. CXXXI p. 441; Polyt. Centr. 1854 p. 157.

Rädern *C* ruht. Das eine Paar Räder ist mit einer Axe versehen, durch deren Drehung den Rädern und durch diese dem Cylinder eine Drehung mitgetheilt wird. Die Feuerluft des Ofens *D* strömt durch die Oeffnung *E* in den Cylinder und geht dann durch *F* in das Pfannengewölbe *G* und endlich durch den Fuchs *K* in den Schornstein. Nachdem das Innere des Cylinders bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, bringt man die für eine Operation geeignete Menge der Materialien auf einen kleinen Eisenbahnwagen *J* durch einen, mit dem Cylinder nicht in fester Verbindung stehenden Rumpf oder Trichter *H* in den Cylinder. Nachdem die Hitze etwa 10 Minuten lang auf den Inhalt des Cylinders gewirkt hat, setzt man die Räder in Bewegung und lässt den Cylinder eine halbe Umdrehung machen. Darauf lässt man ihn wieder etwa 5 Minuten lang in Ruhe, worauf man ihm wieder eine halbe Umdrehung giebt. In dieser Weise wird fortgefahren, bis die Masse im Cylinder in Fluss geräth, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Dann wird der Cylinder in continuirliche Drehung versetzt, so dass er in je drei Minuten sich ein Mal umdreht. Der Fortgang der Operation wird nun von Zeit zu Zeit durch Oeffnen einer in dem Cylinder angebrachten Thüre beobachtet. Ergiebt sich dabei die Beendigung des Processes, so lässt man die Sodaschmelze in untergestellte eiserne Gefässe aus dem Cylinder abfliessen. Die Oeffnungen *B* und *B'* dienen zum Füllen und Entleeren. Die Vortheile des Drehofens liegen auf der Hand. Da man kein Werkzeug zum Umrühren der Masse braucht, so kann der Ofen geschlossen bleiben; die inwendige Lage von Backsteinen hat grosse Dauer und die Ersparniss an Handarbeit ist ganz bedeutend. Ein Cylinder von 11 Fuss Länge (= 3,35 Meter) und 7,5 Fuss Durchmesser (= 2,25 Meter) zersetzt 14 Centner Sulfat (= 700 Kilogr.) in Zeit von zwei Stunden und zwar zum Kostenpreise von 2 Sh. 1 Penny (= 2 Fr. 60 Cent.) pro Tonne. Von einer Verflüchtigung von Alkali kann bei dem Umstande, dass der Ofen geschlossen bleibt, selbstverständlich keine Rede sein. Die vorstehende, in der That etwas kühne Neuerung ist sehr verschieden beurtheilt worden. Einige Fabrikanten halten sie für eine wichtige Verbesserung, während andere der Ansicht sind, dass sie zu kostspielig sei, der Betrieb leicht Störungen erleide und die Controle der Operation grosse Schwierigkeiten mache. Eine Thatsache spricht aber entschieden zu Gunsten des neuen Verfahrens, nämlich auf den *Jarrow chemical Works* (South-Shields), wo der Drehherd längst eingebürgert war, hat man nach und nach drei neue Oefen nach dem nämlichen Principe errichtet, was wol nicht geschehen wäre, wenn der erste Ofen keine befriedigenden Resultate geliefert hätte.

§. 106.

Die durch Schmelzen des Sodagemisches in dem Sodaofen erhaltene **Rohsoda** (soude brute, *black-ash*, *ball-soda*) bildet nach dem

Erkalten eine grauröthliche Masse von dichtem Korne, die im normalen Zustande kleine Blasen zeigen darf. Zum Ziehen der Soda aus dem Ofen muss der richtige Moment wahrgenommen werden, wo die Masse weder zu flüssig, noch zu trocken ist. Ist sie zu trocken, so ist die Soda zum grössten Theile verbrannt, die Masse schwarz und schwefelnatriumreich. Ist die Masse dagegen zu flüssig, so zeigt die Soda eine weissliche Farbe, einen geringen alkalimetrischen Grad und enthält viel unzersetztes Sulfat. Während des Erkaltens hauchen die Sodabrocken einen entschiedenen Ammoniakgeruch aus. Diese Ammoniakentwickelung ist eine Folge der Zersetzung des in der Rohsoda stets enthaltenen Cyannatriums durch die Bestandtheile der feuchten atmosphärischen Luft.

Beträchtliche Mengen von Rohsoda dienen, namentlich in England, ohne weitere Behandlung zur Seifenbereitung, in der Bleicherei und zur Fabrikation von Bouteillenglas.

Eine mit grösster Sorgfalt bereitete Rohsoda, welche frisch d. h. aus dem Ofen genommen und bei Abschluss der Luft erkaltet war, bestand in 100 Theilen aus

kohlensaurem Natron	44,79 Th.
schwefelsaurem Natron	0,92 ,,
Chlornatrium	1,85 ,,
kieselsaurem Natron	1,52 ,,
Natron-Aluminat	1,44 ,,
Schwefelcalcium (CaS)	29,96 ,,
Aetzkalk (CaO)	9,68 ,,
kohlens. Kalk	5,91 ,,
Eisenoxyd	1,21 ,,
Kohle	1,20 ,,
Schwefelnatrium, Cyannatrium, Verlust und nicht bestimmten Stoffen	1,51 ,,
	100,00 Th.

Sieht man von allen Nebenstandtheilen und zufälligen Verunreinigungen der Rohsoda ab, so wird im normalen Zustande deren procentische Zusammensetzung auszudrücken sein durch

kohlensaures Natron	45
Schwefelcalcium	30
Aetzkalk	10
kohlens. Kalk	5
Fremde Körper	10
	100.

§. 107.

Theorie der Sodabildung[1]).

Die Rohsoda giebt beim Auslaugen mit Wasser kohlensaures Natron und es bleiben Rückstände zurück, die allen Schwefel des ursprünglichen angewendeten Sulfates in Verbindung mit Calcium und ausserdem noch Aetzkalk und kohlensauren Kalk enthalten. Ueber den Vorgang der Sodabildung nun bestehen verschiedene Ansichten. Nach der einen Anschauungsweise, die gegenwärtig wohl als „überwundener Standpunkt" bezeichnet werden darf, nahm man irrigerweise an, dass das Schwefelcalcium ein in Wasser löslicher Körper sei[2]) und in den Rückständen dadurch nur unlöslich werde, dass es mit einem Theil des überflüssigen Kalkes zu Calciumoxysulfuret zusammenträte. Thénard war der erste, welcher die Existenz eines solchen Oxysulfuretes annahm. Im Jahre 1830 stellte Dumas dieselbe Hypothese auf und wusste dieselbe so glaubwürdig zu machen, dass sie allgemein angenommen wurde. Er gab der vermeintlichen Verbindung die Formel CaO, 2 CaS. Unger, welcher im Jahre 1847 eine umfassende Untersuchung über den Sodabildungsprocess veröffentlichte, schloss sich der Dumas'schen Anschauungsweise an, nur glaubte er aus den Gewichtsverhältnissen seiner Analysen, so wie aus der Analogie mit dem von H. Rose beschriebenen Bariumoxysulfuret für das Oxysulfuret die Formel CaO, 3 CaS annehmen zu

1) Literatur: J. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Nürnberg 1832 Bd. II p. 492; J. Brown, Dingl. Journ. CXI p. 343; Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1044; B. Unger, Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI p. 129; LXIII p. 104; LXVII p. 78; Dingl. Journ. CIV p. 45; CXI p. 334; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1045; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 24 (daraus in Monit. scientif. 1863 p. 521); Gossage, History of the Soda-Manufacture. London 1861 p. 56; R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation, Leipzig 1866 p. 42; Kynaston, Jahresbericht 1859 p. 152; Dubrunfault, Jahresbericht 1864 p. 177; Scheurer-Kestner, Jahresbericht 1862 p. 228; 1863 p. 234; 1864 p. 173; 1867 p. 178; E. Kopp, Jahresbericht 1865 p. 247; W. Hofmann, Jahresbericht 1865 p. 243; 1866 p. 169; J. Pelouze, Jahresbericht 1866 p. 166; Th. Petersen, Jahresbericht 1866 p. 164; J. Kolb, Jahresbericht 1868 p. 136, 150, 162; 1867 p. 182.

2) Dieser Irrthum schleppte sich in den Lehr- und Handbüchern der Chemie Jahrzehnte lang wie „eine ewige Krankheit" fort, bis Scheurer-Kestner in seinen wahrhaft klassischen Arbeiten über den Sodaprocess im Jahre 1861 zeigte, dass das Schwefelcalcium (CaS) im Wasser äusserst schwer löslich sei (12,500 Th. Wasser lösen bei 12,6° 1 Th. Schwefelcalcium). Von nun an erst war eine gesunde Theorie über die Sodabildung möglich, von nun an brauchte man nicht mehr ein Calciumoxysulfuret anzunehmen, um das Unlöslichsein des Schwefels des ursprünglich angewendeten Sulfates in den Rückständen zu erklären.

müssen. Letztere Formel wurde auch von J. Brown angenommen. Gossage und Kynaston waren die ersten Chemiker, welche die Existenz des Calciumoxysulfuretes in Abrede stellten und die von Dumas aufgestellte, durch keinerlei Versuch unterstützte Ansicht angriffen. Sie wurden in ihren Argumenten wesentlich durch die Arbeiten von Dubrunfault und von Scheurer-Kestner unterstützt, aus denen gefolgert werden konnte, dass die Annahme eines Calciumoxysulfuretes in der rohen Soda und den Rückständen durch nichts gerechtfertigt werden könnte.

Trotzdem erhoben zu Gunsten des Calciumoxysulfuretes ihre Stimme W. Hofmann in Dieuze und E. Kopp. Ersterer suchte das Oxysulfuret synthetisch darzustellen, indem er ein Gemenge von 2 Aeq. Kalksulfat und 1 Aeq. Kalk mit Kohle glühte. Da seine Versuche ergaben, dass die so erhaltene Verbindung nicht im Stande war, kohlensaures Natron in Aetznatron überzuführen, so zog er daraus den Schluss, dass sie das Dumas'sche Oxysulfuret sei. In Folge davon glaubte er, in Uebereinstimmung mit E. Kopp, welcher gefunden hatte, dass ein Sodarückstand mit kohlensaurem Natron nur sehr geringe Mengen von Aetznatron gegeben hatte, obgleich in diesem Rückstande über 12 Proc. Kalk gefunden worden waren, den Sodarückstand als eine mit der in Rede stehenden identische Verbindung betrachten zu dürfen. J. Pelouze sprach in einer umfassenden Arbeit über die Theorie des Sodabildungsprocesses seine Zweifel über die Richtigkeit der von E. Kopp aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse aus und suchte ihn zu einer Wiederaufnahme seiner Arbeit zu veranlassen. Und was den W. Hofmann'schen Beweis betrifft, so zeigte J. Pelouze durch den Versuch, dass beim Glühen des obigen Gemenges sich kein Calciumoxysulfuret, sondern ein Gemisch von Schwefelcalcium und kohlensaurem Natron bildet, welches selbstverständlich nicht im Stande ist, Soda in Aetznatron umzuwandeln. Mit dieser Anschauungsweise stehen auch die Resultate der umfassenden Untersuchungen von J. Kolb und Th. Petersen völlig im Einklange. Der heutige Stand der Frage (Januar 1869) ist also der, dass die Existenz des Calciumoxysulfuretes durch nichts erwiesen ist, wenngleich zugegeben werden muss, dass die bisher über den Sodabildungsprocess ausgeführten Untersuchungen der „unklaren und schwarzen Punkte" noch genug übrig lassen.

Im Sodaofen finden folglich auf Grund der oben angeführten Untersuchungen folgende Vorgänge statt: Die Mischung nimmt auf der Sohle des Ofens die Höhe von mehreren Centimetern ein. Der obere Theil wird zuerst reducirt, und die Reaction ist schon ziemlich weit vorgeschritten, wenn durch die Bearbeitung mit dem Rührhaken die Oberfläche erneuert wird. Der Aetzkalk, welcher sich in der teigförmigen Schicht an der Oberfläche gebildet hatte, geht wieder in kohlensauren Kalk über, indem er die Kohlensäure aufnimmt, welche bei der Reduk-

tion des schwefelsauren Natrons in den unteren Schichten entstanden ist. In dem Augenblick, wo das Schwefelnatrium schmilzt, durchdringt es den kohlensauren Kalk und zersetzt sich mit demselben. Wenn alles schwefelsaure Natron zersetzt ist und die Kohlensäureentwickelung sich mässigt, steigt die Temperatur der Schmelze, und der überschüssige kohlensaure Kalk beginnt sich zu zersetzen, wobei Kohlenoxydgas entsteht. Die Entwickelung dieses Gases ist ein werthvolles Zeichen, nach welchem man sich richtet, um das Ende der Operation zu erkennen. Da sie erst eintritt, wenn die Masse sich verdickt, so ertheilt sie derselben die für das Auslaugen so günstige poröse Beschaffenheit. Während des Sodabildungsprocesses im Sodaofen geht folglich der vorhandene Kohlenstoff nur in Kohlensäure über, nämlich:

α) $5\,NaO, SO_3 + 10\,C = 5\,NaS + 10\,CO_2$;

β) $5\,NaS + 7\,CaO, CO_2 = 5\,NaO, CO_2 + 5\,CaS + 2\,CaO + 2\,CO_2$.

Da sich jedoch während der Operation der Sodabildung und namentlich gegen das Ende derselben aus dem schmelzenden Gemenge Kohlenoxydgas entwickelt und mit blauer Flamme verbrennt, eine Gasentwickelung, welche selbst noch fort dauert, nachdem die Schmelze aus dem Ofen gezogen worden ist, so muss dieses Kohlenoxyd, obgleich es ein secundäres Produkt ist, mit in die Gleichung aufgenommen werden. Die Bildung des Kohlenoxydes ist gleichwol von grosser Wichtigkeit, weil das Auftreten dieses Körpers den Moment wahrnehmen lässt, wo die Hitze hinlänglich hoch und die Hauptreaktion beendigt ist. Durch die Untersuchungen Unger's ist es ausser allem Zweifel, dass bei der Reduktion des Sulfates durch Kohle sich nur Kohlensäure und kein Kohlenoxydgas entwickelt. Das Kohlenoxyd bildet sich also nicht während der Reduktion des Sulfates, sondern ist das Resultat der Einwirkung der Kohle auf die überschüssig angewendete Kreide oder den Kalkstein. Die Reduktion des Kalkcarbonates durch Kohle findet erst bei weit höherer Temperatur statt als die Reduktion des Sulfates; sie folgt auf die letztere, d. h. nach Beendigung der Hauptreaktion. In diesem Stadium ist das kohlensaure Natron fertig gebildet.

Man hat demnach drei Phasen in dem Sodabildungsprocesse zu unterscheiden, nämlich

a) zuerst findet Reduktion des Sulfates unter Entwickelung von Kohlensäure statt ($NaO, SO_3 + 2\,C = NaS + 2\,CO_2$);

β) hierauf geht die doppelte Zersetzung zwischen dem entstandenen Schwefelnatrium und dem kohlensauren Kalk vor sich ($NaS + CaO, CO_2 = CaS + NaO, CO_2$);

γ) zuletzt findet theilweise (und durch das Erkalten der Masse aufgehaltene) Reduktion des überschüssig angewendeten kohlensauren Kalkes durch die Kohle statt ($2\,CaO, CO_2 + 2\,C = 2\,CaO + 4\,CO$).

Beim Auslaugen giebt der entstandene Aetzkalk zur Bildung von Aetznatron Veranlassung.

Die Theorie verlangt auf 100 Th. Sulfat nur gegen 20 Th. Kohle. Der übliche Zusatz von überschüssigem Kohlenstoff (40 bis 75 Proc.) gewährt aber in zweifacher Beziehung Vortheil, nämlich einmal als Ersatz für denjenigen zu dienen, welcher im Laufe der Operation in Folge unvollkommener Mischung zu Oxyd reducirt worden ist; das andere Mal erlaubt der Zusatz genau den Zeitpunkt wahrzunehmen, wo die Reaktion beendigt ist, da die Schmelze der Einwirkung der Ofenhitze entzogen werden muss, nachdem die Entwickelung von Kohlenoxyd begonnen und bevor sie aufgehört hat.

Die theoretischen Mengen : 100 Th. Sulfat, 70,4 Th. Kalkcarbonat und 20 Th. Kohle geben nach der Rechnung

74,6 Th. kohlensaures Natron, in der That aber nur
62,0 „ „ „

in Form von theils kohlensaurem, theils von ätzendem Natron. Die Menge der Rohsoda aus 100 Th. Sulfat beträgt 153 bis 166 Theile.

§. 108.

3. Auslaugen der Rohsoda durch Wasser.

Die Rohsoda wird durch Auslaugen mit Wasser (lixiviation ou lessivage de la soude brute, *lixiviation of the Black-Ash*) in eine Lösung von kohlensaurem Natron und in einen unlöslichen Rückstand (Sodakalk, Sodagyps, Sodaäscher, marc de soude, résidu du procédé Leblanc, *Soda-Waste*) zerlegt. 100 Theile Rohsoda geben dabei

in Wasser Lösliches	45,0 Theile
Sodarückstand	58,7 „
	103,7 Theile

Die Brocken der Rohsoda werden vor dem Auslaugen drei bis höchstens sechs Tage lang der Luft ausgesetzt, nicht nur um sie vollständig erkalten zu lassen, sondern auch, damit sie etwas zerfallen (délitage), wodurch die spätere Behandlung wesentlich erleichtert wird. Wie J. Kolb[1]) gefunden hat, erleidet die Rohsoda während des Zerfallens folgende Veränderungen: Das Aussetzen der Rohsoda an vollkommen trockene Luft ändert, wie lange es auch anhält, deren Beschaffenheit nicht merklich; es kann dieselbe, wenn sie verbrannt ist, d. h. Schwefelnatrium enthält, bis zu einem gewissen Grade nur verbessern, indem das Schwefelnatrium in unterschwefligsaures Natron übergeht. Bei 100° scheint trockne Luft ebenfalls ohne Wirkung auf die Rohsoda zu sein; aber in dem Maasse, als die Temperatur noch

1) Jahresbericht 1866 p. 154.

höher steigt, und besonders wenn sie Glühhitze erreicht, verwandelt das Schwefelcalcium sich in schwefelsauren Kalk, welcher den Titre der Soda verringert, indem er beim Auslaugen sich mit kohlensaurem Natron unter Bildung von schwefelsaurem Natron zersetzt. Wie Pelouze[1]) gefunden hat, beginnt diese Verringerung des Titre schon zwischen 200 und 300° merklich zu werden. Man begreift hiernach, wie wichtig es für den Fabrikanten ist, die Abkühlung der Soda nach dem Herausnehmen aus dem Ofen zu beschleunigen und diese Abkühlung bei Abschluss der Luft in dicht verschlossenen Wagen stattfinden zu lassen. Beim Aussetzen der Rohsoda an die feuchte Luft entwickelt sich in Folge der Zersetzung des in der Rohsoda stets enthaltenen Cyannatriums Ammoniak und es geht der Kalk zunächst in Hydrat über; indem er dabei an Volumen zunimmt, bringt er Risse in dem Sodaklumpen hervor, welcher dann in eine gewisse Anzahl von Stücken zerfällt. Das Kalkhydrat geht langsam in kohlensauren Kalk über, woraus eine Verringerung des Gehaltes der Lauge an Aetznatron entspringt. Zugleich oxydirt sich das Schwefelnatrium (dessen Gegenwart immer durch rothe Flecken angezeigt wird) und geht in unterschwefligsaures Natron über. Wenn dies die einzigen Reaktionen wären, so würde das Aussetzen an die feuchte Luft günstig wirken; aber dieser günstige Einfluss wird durch die Oxydation des Schwefelcalciums aufgewogen. Dieses geht an der Luft direct in kohlensauren Kalk über, besonders aber durch die unerschöpfliche Vermittelung des Eisenoxyds. Die feuchte Luft kann somit, ebenso wie trockne Luft, nur bei unverbrannter Soda günstig wirken. Wenn sie auch mit der Zeit die Kausticität einer gut bereiteten Soda vermindert, so geschieht dies doch nur zum Nachtheil ihres Alkaligehaltes, den sie zugleich und ebenso rasch verringert. Die Einwirkung der Luft darf daher im Allgemeinen nur so lange dauern als nöthig ist, damit der Kalk zum Theil in Hydrat übergehe. Dadurch wird nämlich die Zertheilung der Rohsoda, welche bei deren Härte immer schwieriger ist, wesentlich erleichtert. Die auf das Zerfallen derselben zu verwendende Zeit kann je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft und dem Gehalt der Soda an freiem Kalk von drei bis sechs Tagen variiren. Selten dürfte ein längeres Aussetzen an der Luft ohne Nachtheil und die in den englischen Sodafabriken herrschende Gewohnheit, die Rohsoda mitunter 12 Tage lang der Luft auszusetzen, verwerflich sein.

Das Auslaugen der Rohsoda ist in den verschiedenen Stadien der Entwicklung der Sodafabrikation in verschiedener Weise ausgeführt worden.

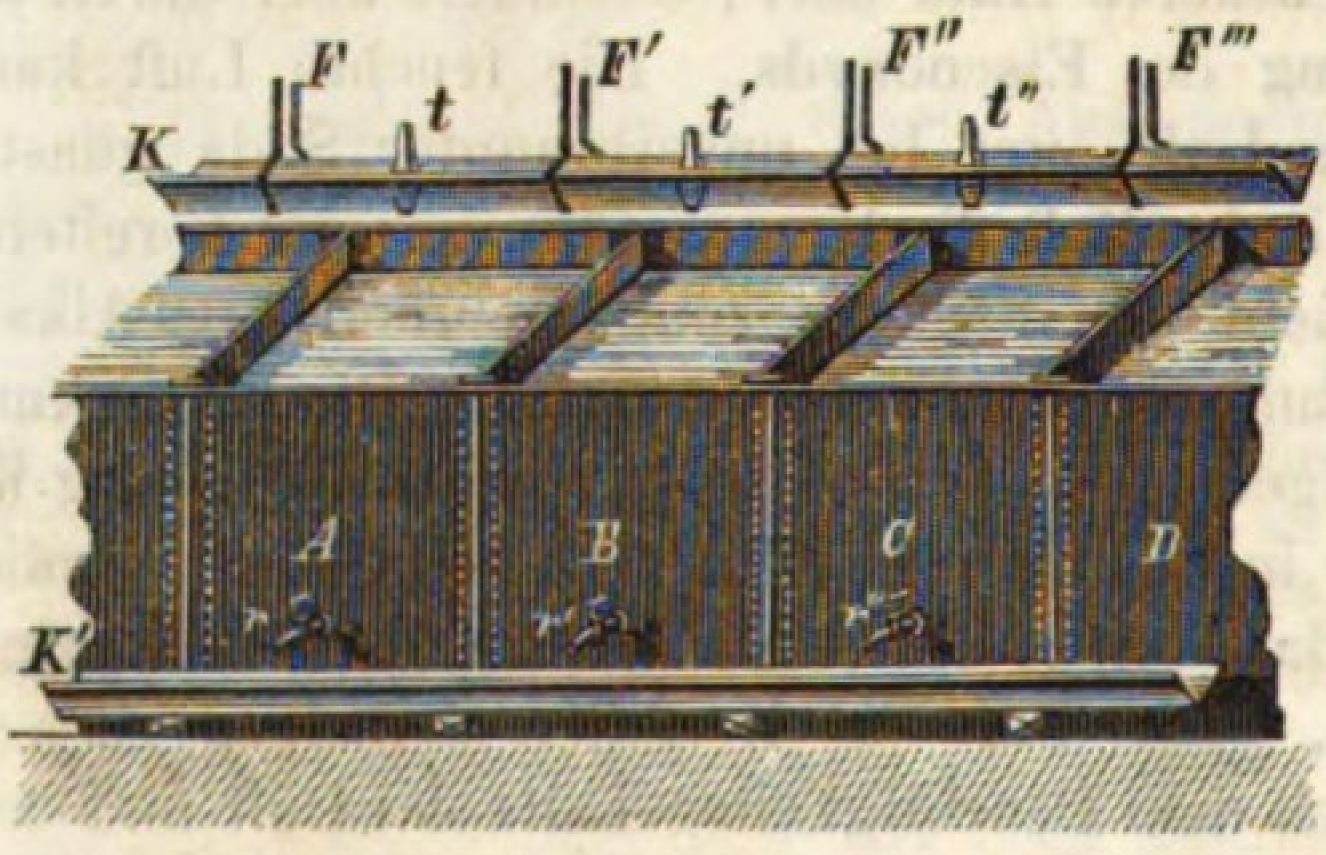
Die älteste Methode, wol die einfachste, aber keineswegs die rationellste (in den französischen Fabriken *touillage* genannt) bestand darin, die Rohsoda fein zu mahlen, das Pulver zu sieben und dann in

1) Jahresbericht 1859 p. 155.

grossen Bottichen mit der vierfachen Gewichtsmenge Wasser anzurühren. Nachdem das ungelöst Gebliebene sich abgesetzt, decantirte man die erhaltene Sodalösung, die mit einem neuen Rohsodaquantum zusammengebracht wurde, und diesen Vorgang wiederholte man drei- bis viermal. Zugleich wurde die vom ersten Bottich abgegossene Sodalösung durch reines Wasser ersetzt, welches nach und nach von einem Bottich zum andern wanderte. Auf diese Weise wurden der Rohsoda alle löslichen Bestandtheile entzogen. Wie leicht einzusehen, litt dieses Auslaugeverfahren an mehreren Uebelständen; einmal ist hierbei die lösende Kraft des Wassers keine ununterbrochene, indem sie sich nur im Moment des Umrührens äussern kann; die gelösten Mengen sind daher nie beträchtlich. Das andere Mal erfordert dasselbe viel Handarbeit. Es findet daher wol nirgends mehr Anwendung.

Die Methode des Auslaugens durch einfache Filtration, wegen der vielen Arbeit auch keineswegs zu empfehlen, besteht darin, die Rohsoda in Kästen aus Schwarzblech zu bringen, die mit einem siebähnlich durchlöcherten falschen Boden versehen sind und sie darin mit Wasser zusammenzubringen. Eine Reihe von Blechkästen *A, B, C, D* (Fig. 49), von 1,5 Meter Höhe, 1,8 Meter Breite und 2 Meter Länge, ist neben einander auf einer Erhöhung aus Mauerwerk aufgestellt. 25 Centim. vom Boden entfernt befindet sich der durchlöcherte falsche Boden von Holz oder von gelochtem Bleche. Eine über den Kästen angebrachte hölzerne Röhrenleitung *K*, die durch die Eisen *F*, *F'* gehalten wird, leitet durch die Zapfen *t*, *t'* und *t''* die Flüssigkeit in die Kästen. An letzteren sind unterhalb des falschen Bodens Hähne *r*, *r'* und *r''* angebracht, durch welche man die Flüssigkeit aus den Kästen in die Rinne *K'* ablassen kann. Die Rohsodablöcke kommen in Stücke von Kopfesgrösse zerschlagen auf den falschen Boden, wo sie einem wiederholten Auslaugungsprocess unterworfen werden. Nehmen wir an ein System der drei Kästen *A*, *B*, *C* und den Kasten *A* mit frischer Rohsoda, *B* mit einmal und *C* mit zweimal ausgelaugter Rohsoda beschickt, so lässt man in jeden der drei Kästen durch die Rinne *K* die letzten Aussüsswässer einer vorhergehenden Auslaugung treten. Diese Wässer bleiben acht Stunden in jedem Kasten. Nach Ablauf dieser

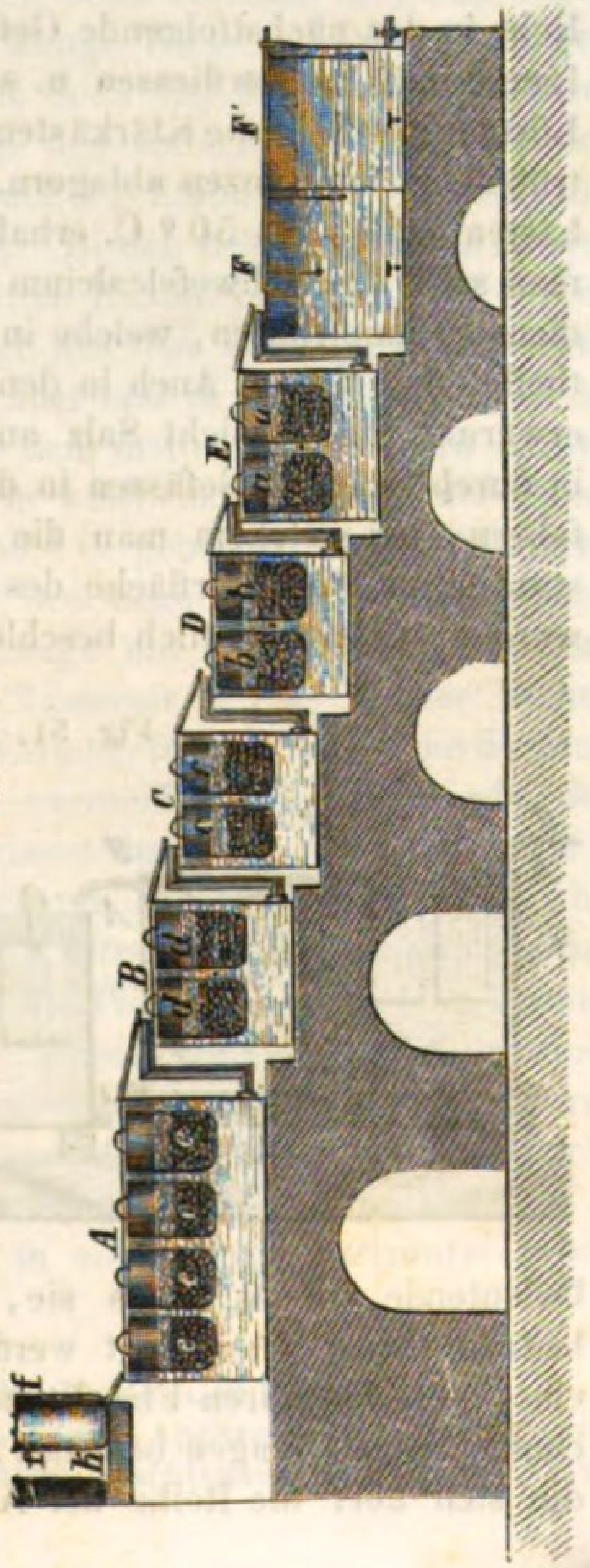
Fig. 49.



Zeit lässt man die Lauge (die 30° B. zeigt) durch *r* in die Rinne *K'* abfliessen, ebenso auch die weit schwächeren Laugen aus *B* und *C*, die in grossen Reservoirs sich mit der Lauge aus *A* mischen und deren Titre auf etwa 25° B. herabdrücken. Man lässt von Neuem Aussüsswasser auf *A* und *B* und in einen vierten, mit neuer Rohsoda beschickten Kasten *D* laufen; nach acht Stunden leitet man die Laugen in das Reservoir, das bereits die Laugen der ersten Arbeit enthält, u. s. w. fort. Dadurch ist es möglich, ununterbrochen eine Lauge von 25° B. Dichte zu haben. Nachdem der Inhalt eines jeden Kastens einer dreimaligen Auslaugung unterworfen worden war, beendigt man das Aussüssen der Rückstände mit bis auf 50° C. erwärmtem Wasser. Die hierbei gewonnenen Flüssigkeiten dienen, wie oben bemerkt, zum Auslaugen der Soda in den Kästen *A, B* und *C*.

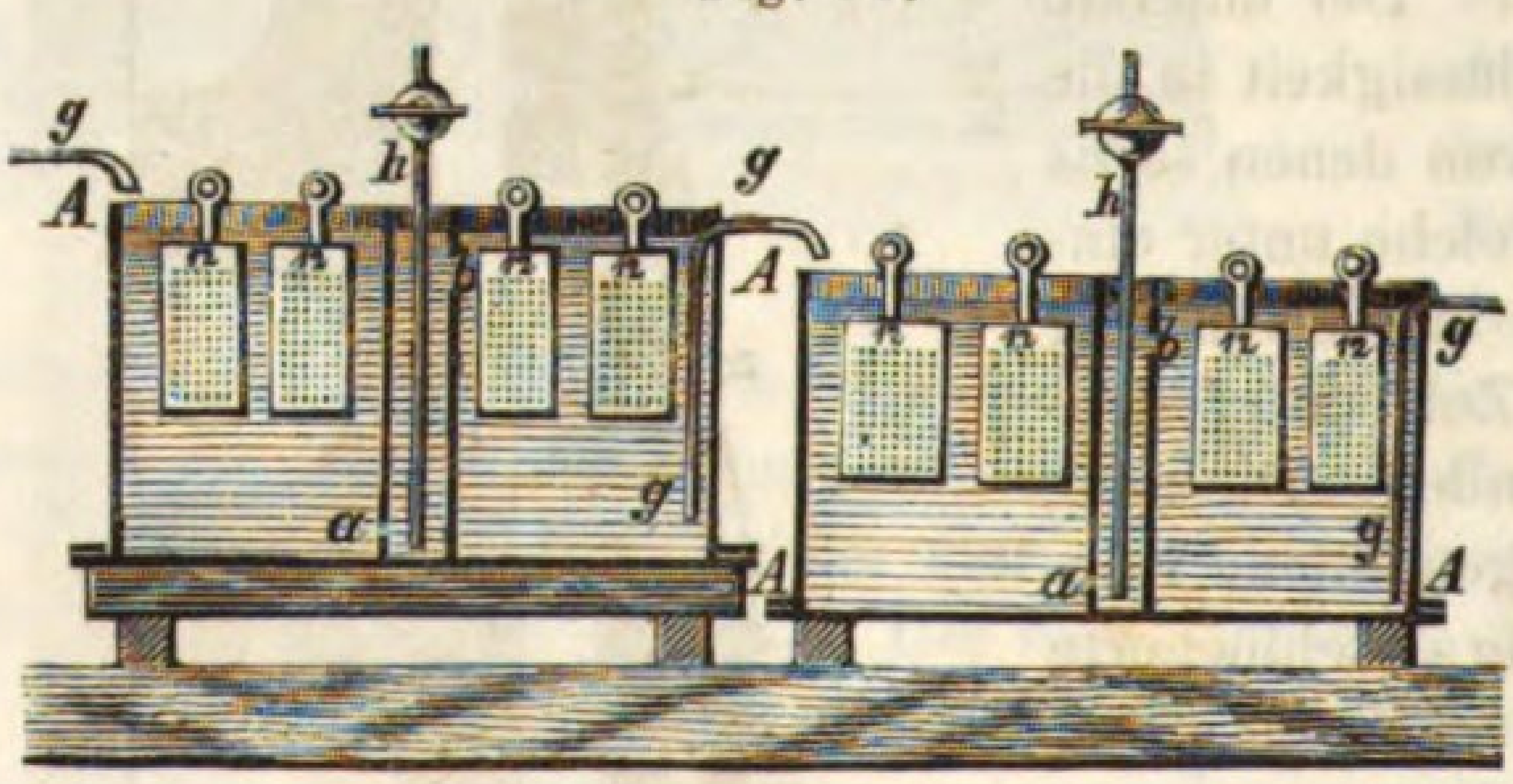
Der von Clément Desormes eingeführte Auslaugeapparat besteht (Fig. 50) aus einer Anzahl von staffelförmig aufgestellten Eisenblechkästen. Die Anzahl der Kästen beträgt 12 bis 14, die Abbildung (Fig. 50) hat deren nur fünf, *A, B, C, D, E*. Der oberste Kasten *A* ist von Gusseisen und doppelt so gross als die übrigen. Durch gebogene Röhren, welche etwa 15 Centim. über dem Boden angebracht sind, kann die Flüssigkeit jedes höher stehenden Kastens in den zunächst tiefer stehenden fliessen, also aus *A* nach *B*, aus *B* nach *C* und so fort. Der unterste Kasten *E* giebt die Flüssigkeit in die Klärkästen *FF'* ab, von denen sechs vorhanden sind und welche unter einander durch Röhren in Verbindung stehen, die etwa 3 Zoll unter dem oberen Rande sich befinden. Die auszulaugende und fein gemahlene Rohsoda kommt in siebartig durchlöcherte Blechgefässe *ff, ee, dd* u. s. w. Soll das Auslaugen beginnen, so werden die Auslaugekästen mit warmem Wasser gefüllt, hierauf werden zwei Blechgefässe je mit 50 Kilogr. Rohsoda beschickt, mittelst einer durch die Handhaben gesteckten Stange, in

Fig. 50.



den untersten Auslaugekasten *E* gehängt, nach 25—30 Minuten werden sie herausgenommen, in *D* eingehängt, während in *E* zwei neue kommen, und so wird fort operirt, so dass nach 8 Stunden, wenn 14 Auslaugekästen vorhanden sind, nicht allein in dem ersten Kasten *A* sich Sodagefässe befinden, welche alle Kästen passirt haben, sondern dass schon zwei solcher Gefässe *ff* aus *A* herausgenommen und zum Abtropfen auf *k* gestellt sind. Nach einer halben Stunde wird aus diesen Gefässen der Rückstand in einen Karren geleert, um aus der Fabrik entfernt zu werden, während *ee* an die Stelle von *ff* zum Abtropfen kommen, *dd* an die Stelle von *ee* u. s. f., in *E* endlich zwei neugefüllte Gefässe. Jedesmal wenn zwei neue Gefässe in den untersten Kästen eingehängt werden, lässt man nun in den obersten Kasten *A* ohngefähr doppelt so viel Wasser fliessen, als das Volumen der Soda beträgt. Das Wasser verdrängt die schwerere Lauge am Boden, diese fliesst durch das Rohr in das nächstfolgende Gefäss *B*, macht hier wieder die schwerere Lauge nach *C* überfliessen u. s. w., so dass zuletzt die fast gesättigte Lösung aus *E* in die Klärkästen *FF* läuft, wo sich die aufgeschwemmten trübenden Substanzen ablagern. Die Temperatur muss in den Auslaugekästen auf 45 bis 50° C. erhalten werden, nicht höher, weil sonst, wie man sagt, das Schwefelcalcium eine Zersetzung erleidet. Zum Erwärmen dienen Dampfröhren, welche in die Kästen münden, etwa in einem Drittheile ihrer Höhe. Auch in den Klärkästen wird die Lauge durch Dampf erwärmt, damit nicht Salz auskrystallisire. Das Einhängen der Soda in durchlöcherten Gefässen in die Auslaugekästen ist das bekannte Verfahren, bei welchem man die aufzulösenden oder auszulaugenden Substanzen an die Oberfläche des Lösungsmittels bringt, was das Gelöstwerden ausserordentlich beschleunigt, indem die entstandene concentrirte Lauge sich dabei nicht um den aufzulösenden Körper ansammelt und so die fernere Einwirkung des Lösungsmittels hindert, sondern zu Boden fliesst und daher stets dem Lösungsmittel Platz macht. Haben die Seihgefässe eine so bedeutende Grösse, dass sie, mit Soda gefüllt, nicht von den Arbeitern direct translocirt werden können, so geschieht dies mittelst eines verschiebbaren Flaschenzuges. Der Flaschenzug ist nämlich an einem kleinen Wagen befestigt, welcher oben auf einer Eisenbahn läuft, die sich über die Reihe der Auslaugekästen hinzieht. Durch Fig. 51

Fig. 51.



sind zwei Auslaugekästen in vergrössertem Maassstabe und von etwas veränderter Einrichtung dargestellt. Jeder Kasten ist hier in der Mitte durch eine senkrechte doppelte Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt, welche durch die Oeffnungen *a* und *b* mit einander in Verbindung stehen. In den Raum zwischen den beiden Scheidewänden münden die Dampfröhren *hh*; *gg* sind die Ueberlaufröhren; *nn*.. die Seiher von Eisenblech, an den schmalen Seitenwänden mit durchlochten Laschen versehen, um die Stange zum Translociren hindurchstecken zu können. Dieses Auslaugeverfahren findet noch in vielen Sodafabriken Anwendung.

Nach Angaben von Dürre soll der nachstehend beschriebene Apparat dem eben beschriebenen noch vorzuziehen sein. Es stehen vier schmiedeeiserne oder gusseiserne Kästen von etwa 1,6 Meter Länge, 1,6 Meter Breite und 1,65 Meter Tiefe terrassenförmig. Von der, zu faustgrossen Stücken zerschlagenen rohen Soda kommen in jeden dieser Kästen 10 Centner mit der nöthigen Menge Wasser. Das Auslaugen erfolgt in 12 Stunden, während der die Soda vier Mal translocirt wird, und zwar nach jedesmal 3 Stunden in den zunächst höher stehenden Laugekasten, so dass der Rückstand nach 12 Stunden als erschöpft aus dem obersten Kasten ausgeworfen wird. In den beiden obersten Kästen findet das Auslaugen kalt statt, im dritten Kasten bei etwa 44 ° C., im vierten bei 56 ° C. Die Lauge gelangt aus dem obersten Kasten ohne Weiteres in den folgenden, aus diesem aber erst in eine Cisterne, wo sie durch Dampf erwärmt wird; zwischen dem dritten und vierten Kasten ist ebenfalls ein Gefäss eingeschaltet, in welchem die Lauge auf ihrem Wege nach dem vierten Kasten auf 56 ° C. gebracht wird. Während man nun in den obersten Kasten alle drei Stunden Wasser nachgiebt, fliesst aus dem untersten Kasten die Lauge mit der geeignetsten Concentration (24 ° B.) in ein grösseres Reservoir. Vier solcher Reihen von Kästen, mit den dazu gehörenden Wärmegefässen, bilden ein System.

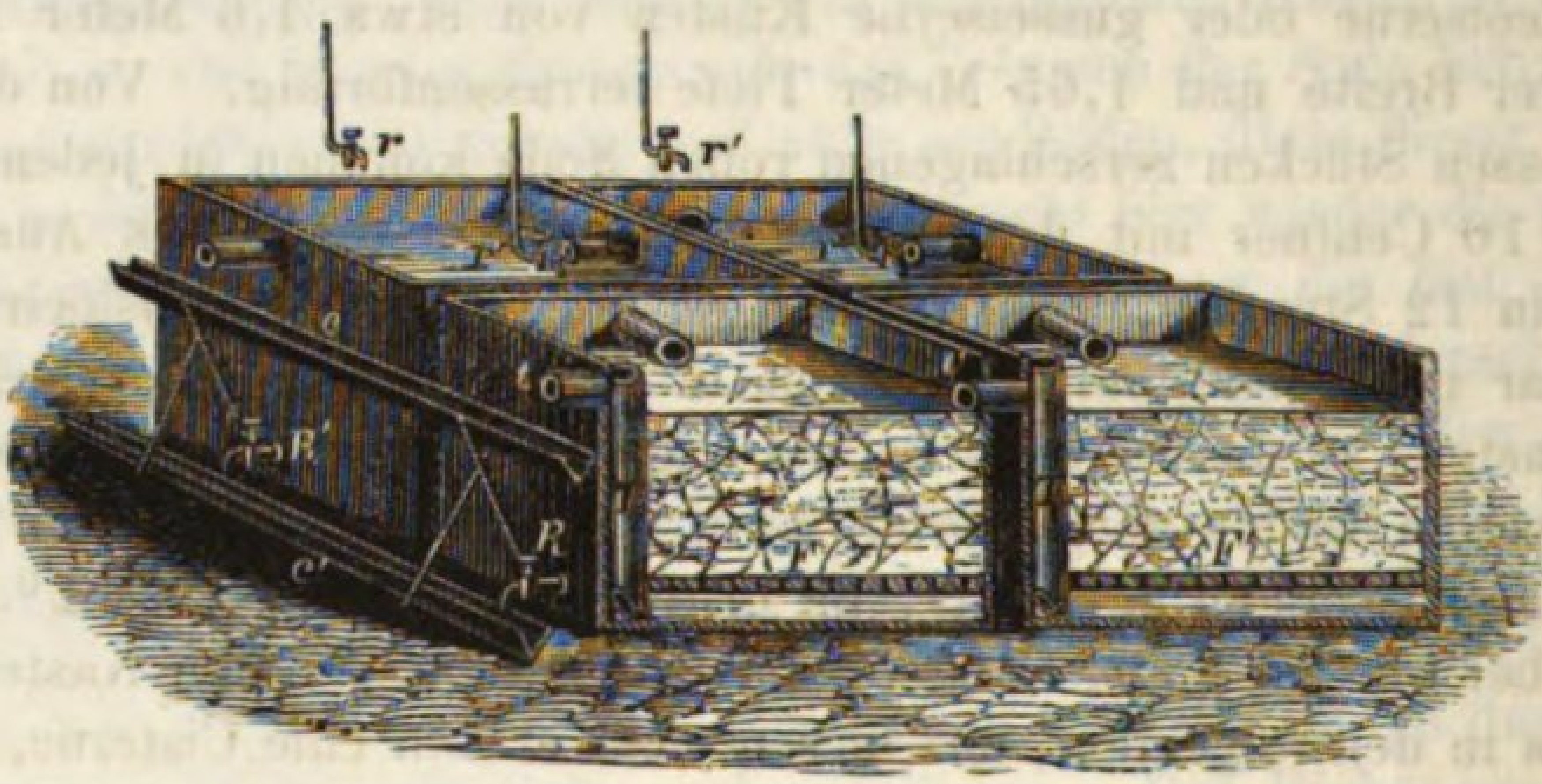
Auf rationelle und ökonomisch vortheilhafte Weise wurde das Problem des Auslaugens der Rohsoda zuerst durch James Shanks[1]) in St. Helena gelöst. Das neue Verfahren — die methodische Filtration, lessivage de la soude par filtration méthodique, *methodical filtration*[2]) — gründete sich auf die Thatsache, dass eine Lösung um so dichter wird, je mehr Salze sie gelöst enthält, und dass einer Flüssigkeitssäule einer schwachen Lauge von einer gewissen Höhe durch eine minder hohe Flüssigkeitssäule einer stärkeren Lauge das Gleichgewicht gehalten wird. Nach diesem Principe stehen die Bottiche in der Zahl von vier bis acht (Fig. 52) in einer Reihe horizontal neben

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 22.

2) Der von Havrez — 1867 — construirte Apparat zum systematischen Auslaugen scheint auch für die Sodafabrikation beachtenswerth zu sein. Vergl. Dingl. Journ. CLXXXVI p. 376.

einander; durch dieselben läuft Wasser, welches, indem es die Bottiche durchströmt, die Soda auslaugt und dadurch von Bottich zu Bottich dichter wird; das Niveau der Flüssigkeit sinkt von Bottich zu Bottich, von dem ersten an, der reines Wasser enthält, bis zu dem letzten, von welchem gesättigte Lauge abläuft. Obgleich also die Bottiche in einer Horizontalebene stehen, ist doch das Niveau der Flüssigkeit darin staffelförmig. Die Bottiche haben 2,6 Meter Länge und Breite und 2 Meter Tiefe, und sind mit einem falschen Boden *F* versehen, der aus gelochtem Blech zusammengesetzt ist und durch einen Rost getragen wird. Vom

Fig. 52.



Boden eines jeden Bottichs geht ein Blechrohr *T*, welches an beiden Seiten offen ist und dessen untere Oeffnung diagonal geschnitten ist, bis an die Oberfläche und trägt seitlich ein kurzes Rohr *t*, welches, wie aus der Zeichnung hervorgeht, einen Bottich mit dem andern verbindet. Durch die mit Hähnen versehenen Wasserleitungsrohre *r*, *r'*, *r*, *r* kann jeder Bottich mit Wasser versehen werden. Durch die am Boden der Bottiche befindlichen Hähne *R* und *R'* kann die Lauge in die Rinne *c'* geleitet werden. Vier Waschungen sind in der Regel genügend. Betrachten wir nun die vier Bottiche, welche in der Zeichnung dargestellt sind. Der eine Bottich enthält Rohsoda, die bereits drei Waschungen durchgemacht hat, sie enthält daher nur geringe Mengen löslicher Salze. Dieser Bottich (I) erhält demnach Aussüsswasser, welches dann, nachdem es der Soda alles Lösliche entzogen, in den Bottich (II) gelangt, dessen Soda erst zweimal ausgewaschen worden war; hierauf geht die Lauge in den Bottich (III), dessen Inhalt erst ein einziges Mal mit Wasser in Berührung gewesen war, und endlich in den mit frischer Rohsoda beschickten Bottich (IV). Von da aus läuft die Lauge nach dem Reservoir. Der Bottich (I) wird mit neuer Rohsoda versehen und ändert durch in die Oeffnungen der Blechrohre gebrachte Zapfen den Marsch der Lauge in der erforderlichen Weise ab. Diese Anordnung gestattet dem Arbeiter, sich zwei nebeneinanderstehende Bottiche herauszusuchen

und den einen davon zum Eintritts-, den andern zum Austrittsbottich zu machen. Da die Bottiche abwechselnd gefüllt und entleert werden, so enthält derjenige, der zuletzt beschickt wurde, auch die reichhaltigste Substanz und die gesättigtste Flüssigkeit, die am dichtesten ist und deshalb am tiefsten steht; folglich ist dieser Bottich bis zur neuen Reihenfolge, der Austrittsbottich, aus welchem man die gesättigte Lauge gewinnt. Andererseits enthält der Bottich, in welchem in diesem Moment die erschöpfteste Masse sich befindet, die schwächste Lauge und diese folglich im höchsten Niveau. Dieser Bottich bildet selbstverständlich das Eintrittsgefäss für das reine Wasser. Sobald die Beschickung in diesem Bottich völlig erschöpft ist, entfernt man sie und ersetzt sie durch neue Beschickung; durch Oeffnen einer Reihe von Hähnen wird dieser Bottich in den Austrittsbottich übergeführt. Zugleich leitet man den Strom kaltes Wasser in den benachbarten Bottich u. s. w. Je mehr Bottiche eine Reihe enthält, um so eher lässt sich eine bestimmte Menge Rohsoda in einer gegebenen Zeit erschöpfen. Es giebt jedoch praktische Grenzen, die nicht überschritten werden dürfen, sowol für die Anzahl der Auslaugungsgefässe, als auch für die Schnelligkeit des Wasserstromes. Es genügt, dass die ablaufende Lauge eine Dichte von etwas unter 1,3 (1,27 bis 1,286) habe; ein Kubikfuss der Lösung (= 0,028 Kubikmeter) enthält alsdann 10 bis 11 Pfund (= 4,5 bis 4,95 Kilogr.) feste Bestandtheile, was einem Gehalt von ungefähr 13,5 Proc. vom Gewichte der Flüssigkeit entspricht. Die Vortheile des neuen Auslaugeverfahrens in seiner Anwendung auf Sodafabrikation sind folgende: 1) der Transport der Rohsoda von Bottich zu Bottich fällt hinweg, da die Soda in demselben Behälter bleibt vom Anfang an bis zu Ende und man erspart beträchtlich an Handarbeit; 2) da die rohe Soda von der Flüssigkeit bedeckt bleibt, so setzt sie sich niemals so fest zusammen, wie es nach dem älteren Verfahren häufig geschieht und wodurch das Auslaugen so bedeutend erschwert wird. Im Gegentheile die umgebende Flüssigkeit trägt die rohe Soda hydrostatisch, so dass die Masse immer poröser wird in dem Maasse, als das Auslaugen fortschreitet, wodurch das Auslaugen befördert und vervollständigt wird; 3) der abwärts gehende Strom der Flüssigkeit nimmt den dichtesten Theil der Lösung mit fort, so dass die Operation mit geringeren Wassermengen, in weniger Zeit und weit vollständiger verläuft, als wenn die Filtration eine aufsteigende gewesen wäre; 4) die Schnelligkeit und das Continuirliche der Operation entziehen das Alkali schleunigst der Einwirkung des unlöslichen Calciumsulfuretes und kürzen die Dauer der graduellen Reaktionen, durch welche sich lösliche Schwefelmetalle bilden und zwar zum grossen Nachtheile für das Produkt; 5) die grosse Concentration der so gewonnenen Lauge kürzt die Abdampfungsdauer ab, wodurch ganz wesentlich an Brennstoff gespart wird.

§. 109.

Die Beschaffenheit der durch Auslaugen der Rohsoda gewonnenen und durch Absetzenlassen in den Klärbassins geklärten Lauge ist von der Beschaffenheit der Rohsoda, von der Dauer der Einwirkung der Luft und des Wassers und der dabei angewandten Temperatur abhängig, so dass allgemeine Angaben darüber nicht gemacht werden können. Weiss man ja selbst über die Form, in welcher einige Körper in der Rohsoda enthalten sind, nur wenig Positives. Kynaston, Scheurer-Kestner und J. Kolb haben jedoch nachgewiesen, dass die trockne Rohsoda kein Aetznatron enthält und dass dessen Gegenwart in der Lauge nur von der Einwirkung des Kalkes auf das kohlensaure Natron bei Gegenwart von Wasser herrührt. Auch das Schwefelnatrium kann in einer normal bereiteten Rohsoda nur spurenweise vorkommen, aber die Menge des Schwefelnatriums, das in der Lauge sich findet, kann noch weit mehr variiren als die des Aetznatrons, und ist nur von der Art und Weise des Auslaugens abhängig. Meistens ist es Natriummonosulfuret, das in der Lauge enthalten ist, entstände auch Polysulfuret, so würde es durch das zugleich vorhandene Aetznatron in Monosulfuret verwandelt werden. Das Eisen ist als Eisenoxyd in der Rohsoda, erst bei der Einwirkung von Wasser verwandelt es sich in Schwefeleisen, das in dem vorhandenen Schwefelnatrium sich auflöst und die Laugen grün oder gelbbraun färbt. Die Menge des Wassers, die man zum Auslaugen der Rohsoda anwendet, ist ohne Einfluss auf die Kausticität der Lauge, während, wie die Versuche J. Kolb's lehren [1]), die Schwefelnatriummenge, wie oben bemerkt, mit dem Wasserquantum, der Digestionsdauer, der Temperatur- und Concentrationszunahme gleichfalls zunimmt. Dies ist eine Folge der vermehrten Löslichkeit des Schwefelcalciums, welches mit Wasser in Calciumsulfhydrat und Kalkhydrat zerfällt:

$$2\,CaS + 2\,HO = CaS, HS + CaO, HO;$$

erstere Verbindung giebt dann mit dem Aetznatron Schwefelnatrium und zwar um so leichter, je concentrirter die Lauge ist. Auch kohlensaures Natron setzt sich mit dem Schwefelcalcium um:

$$NaO, CO_2 + CaS = NaS + CaO, CO_2$$

je verdünnter die Lösung, je höher die Temperatur und je länger die Einwirkung war.

Für die Praxis folgt aus den wichtigen Arbeiten J. Kolb's, dass man die Rohsoda rasch auslaugen, dabei möglichst wenig Wasser anwenden und die Temperatur so niedrig wie möglich halten muss.

1) Jahresbericht 1866 p. 156.

Es wäre ein immenser Fortschritt, erfände man einen Apparat, mittelst dessen man die Rohsoda in der Kälte in einigen Stunden (und nicht, wie bei den jetzt angewendeten Apparaten, in einigen Tagen) auslaugen könnte, und bei welchem man nur so wenig Wasser anzuwenden brauchte, dass man sofort ganz concentrirte Laugen erhielte. Diese Laugen würden dann frei von Schwefelnatrium sein.

Als Beispiel der Zusammensetzung einer Rohlauge sei die von Fr. Mohr[1]) ausgeführte Analyse einer solchen Lauge (aus der chemischen Produkten-Fabrik von Matthes und Weber zu Duisburg a/Rh.) angeführt. Spec. Gewicht = 1,25. 1 Liter Lauge enthält 313,9 Grm. festes Salz, welches in 100 Th. zusammengesetzt war aus

kohlensaurem Natron	71,250
Natronhydrat	24,500
Kochsalz	1,850
schwefligsaurem Natron	0,102
unterschwefligsaurem Natron	0,369
Schwefelnatrium	0,235
Cyannatrium	0,087
Thonerde	1,510
Kieselerde	0,168
Eisen	Spuren
	100,071

Eine Rohlauge aus dem Klärkessel der Rhenania bei Aachen hatte ein spec. Gewicht von 1,252 und enthielt ein Liter 311 Grm. festen Rückstand[2]).

Leitet man durch die Rohlauge einen Kohlensäurestrom, so bildet sich ein weisser pulverförmiger Niederschlag, welcher nach Scheurer-Kestner[3]) nach dem Trocknen bei 100° aus kieselsaurer Thonerde nach der Formel $Al_2O_3, SiO_3 + 3\,HO$ zusammengesetzt ist.

Ueber die Verwerthung der Sodarückstände wird weiter unten die Rede sein.

§. 110.

4. Abdampfen der Lauge.

Die durch Absetzenlassen in den grossen Klärbassins von allen suspendirten Theilchen befreite Rohlauge enthält, wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, wesentlich kohlensaures Natron und Aetznatron, ausserdem Kochsalz und andere Natronsalze in geringer Menge. Beachtenswerth ist die Gegenwart von Schwefeleisen-Schwefelnatrium in der Rohlauge, welches die Ursache der Färbung des Sodasalzes beim

1) Jahresbericht 1859 p. 153.
2) Jahresbericht 1858 p. 120.
3) Jahresbericht 1861 p. 170.

Eindampfen ist. Werden die Laugen abgedampft, sobald sie die Auslaugeapparate verlassen haben, so befördert man die Suspension des Sulfosalzes und man erhält ein gefärbtes Salz. Um die Abscheidung dieser für den Betrieb störenden Eisenverbindung zu befördern, ist es daher absolut nöthig, dass die Laugen im abgekühlten und wenig concentrirten Zustande in den Klärbassins längere Zeit verweilten. Wie weiter unten angegeben werden wird, kann das Sulfosalz auch durch Oxydation beseitigt werden, wie es in England nach dem Verfahren von Gossage[1]) mit Hülfe der atmosphärischen Luft geschieht. Als oxydirende Agentien wendet man auch ferner Chlorkalk und besonders Natronsalpeter an. Auch die Anwendung eines Bleisalzes oder von Kupferoxyd oder von Spatheisenstein[2]) ist in Vorschlag gebracht worden. Da nach J. Kolb's Versuchen[3]) das Eisenmonosulfuret in Aetznatron und kohlensaurem Natron unlöslich ist, so kann durch Zusatz von Eisenvitriol das Sulfosalz in Eisenmonosulfuret und schwefelsaures Natron übergeführt werden. Das Monosulfuret scheidet sich schnell ab und die darüberstehende vollkommen farblose Flüssigkeit liefert völlig weisses Salz.

Die Verarbeitung der Lauge geschieht auf zweierlei Weise, nämlich

α) nach der einen Art wird die Rohsodalauge ohne Weiteres zur Trockne eingedampft, so dass keine Mutterlauge bleibt. In diesem Falle erhält man ein gleichartiges Produkt, in welchem alle Bestandtheile der Lauge, auch das Aetznatron unverändert sich finden;

β) nach der anderen Art dampft man die Lauge (ähnlich wie die Kochsalzlösung; vergl. Seite 211) bis zu einem gewissen Grade ein, aus der übersättigten und siedenden Flüssigkeit scheidet sich nun das kohlensaure Natron als krystallinisches Pulver (Sodasalz) und zwar als Salz mit 1 Aequiv. Wasser: $NaO,CO_2 + HO$ aus. In dem Maasse, als die Ausscheidung erfolgt, zieht man es heraus (soggt es). Während des Verdampfens und Soggens fliessen immer neue Mengen Lauge aus dem Reservoir oder den höher stehenden Pfannen zu, und dies so lange, Wochen oder Monate hindurch, als noch ein genügend reines Salz erhalten wird. Anfangs ist begreiflich in der Lauge die Menge des kohlensauren Natrons sehr überwiegend über die Menge der anderen, oben genannten Bestandtheile der Lauge, aber mit der Zeit wird das Verhältniss immer ungünstiger. Dies hat zur Folge, dass das sich ausscheidende kohlensaure Natron im Laufe der Verdampfungsperiode immer weniger rein wird, indem sich gleichzeitig mit ihm immer mehr und mehr Kochsalz und schwefelsaures Natron ausscheiden und

1) Jahresbericht 1863 p. 220.
2) Jahresbericht 1856 p. 68.
3) Jahresbericht 1867 p. 184.

die anhängende unreine Mutterlauge das Salz immer stärker verunreinigt. Die schliesslich bleibende Mutterlauge (Rothlauge) enthält vorzugsweise nur Aetznatron und Schwefelnatrium, weil deren reichliches Vorhandensein das Lösungsvermögen der Lauge für die Salze fast auf Null reducirt.

Das ausgesoggte und durch Abtropfenlassen oder durch Centrifugiren von der Mutterlauge so viel als möglich befreite Sodasalz wird auf dem Herde eines mit Koksfeuerung versehenen Flammenofens unter Umrühren ausgetrocknet und calcinirt, um das Schwefelnatrium der anhängenden Mutterlauge zu oxydiren und ein völlig weisses Produkt zu erhalten. Das Produkt ist die calcinirte Soda. Die Qualität dieser Soda, der Gehalt an kohlensaurem Natron, ist sehr verschieden, das heisst es kommen sehr verschiedene Sorten dieser Soda in den Handel. Sie entstehen dadurch, dass man das, während des Eindampfens der Lauge sich ausscheidende Salz, nach der Zeitdauer des Verdampfens, in verschiedene Classen theilt. Das zuerst erhaltene Salz (der erste Ausschlag) liefert die beste Sorte; beim weiteren Verdampfen wird das Salz, wie gesagt, immer weniger rein, und es liegt in der Hand des Sodafabrikanten, wie viele Sorten Soda er darstellen will. Meistens lassen die Fabrikanten den Gehalt von fünf zu fünf Procent abnehmen und garantiren den Gehalt. Eine Soda, welche 90 Procent alkalisches Natron enthält, heisst 90grädige Soda; eine Soda von 70 Procent Gehalt an alkalischem Natron wird 70grädig genannt. Das Uebrige ist Sulfat und Kochsalz, neben einer kleinen Menge von schwefligsaurem Natron, das bei dem Calciniren entstanden ist.

Der eigenthümliche Verlauf des Ausscheidens der Soda hat J. Kolb (1867) auf den Gedanken geführt, dass das Vorkommen so verschiedener Salze in der Lauge ihre bezüglichen Löslichkeitsverhältnisse wesentlich modificiren müssten. Um sich den Vorgang bei der Ausscheidung des Sodasalzes klar zu machen, hat er Gemenge zweier Hauptbestandtheile der Lauge dem Versuche unterworfen. Er gelangte dabei zu folgenden Resultaten: Aus einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Aetznatron scheidet sich anfänglich nur Soda ab. Erst nach einiger Zeit nimmt die Menge des Aetznatrons zu, während die Soda abnimmt. Aus einem Gemisch von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron scheidet sich das Sulfat gleich vom Anfang an in reichlicher Menge aus und nimmt fortwährend ab, während der Gehalt an Soda in dem Niederschlage sich continuirlich steigert. Dasselbe ist bei einem Gemenge von Aetznatron und schwefelsaurem Natron der Fall; die Unlöslichkeit des Sulfates bei Gegenwart von Aetznatron ist aber weit grösser als bei Vorhandensein von Soda. Mischt man die Bestandtheile, nämlich Aetznatron, Soda und Sulfat, so sind die zuerst ausgeschiedenen Produkte so zusammengesetzt, als wenn die Soda allein auf die Löslichkeit des Sulfates gewirkt hätte, während die letzten Aus-

scheidungen nur durch das Aetznatron beeinflusst worden zu sein scheinen. Mischt man Soda und Kochsalz, so nimmt die Menge des letzteren in den Niederschlägen fortwährend zu und der Gehalt an Soda entsprechend ab. Bei Aetznatron bleibt die Menge des gefällten Kochsalzes lange Zeit gleich, bis sie plötzlich abfällt und fast den Nullpunkt erreicht, während der Gehalt an Soda lange Zeit stationär bleibt, hierauf schnell steigt und gegen das Ende der Operation sein Maximum erreicht. Mischt man Kochsalz, Soda und Aetznatron, so findet man, dass unter dem Einflusse der Soda der Alkaliwerth des Niederschlages anfänglich abnimmt, während später, wenn das Aetznatron seine Wirkung zu äussern beginnt, der Alkaliwerth mit grosser Hast zunimmt. Aus einem Gemenge von Sulfat und Kochsalz scheidet sich zuerst fast reines Sulfat, zuletzt fast reines Kochsalz aus.

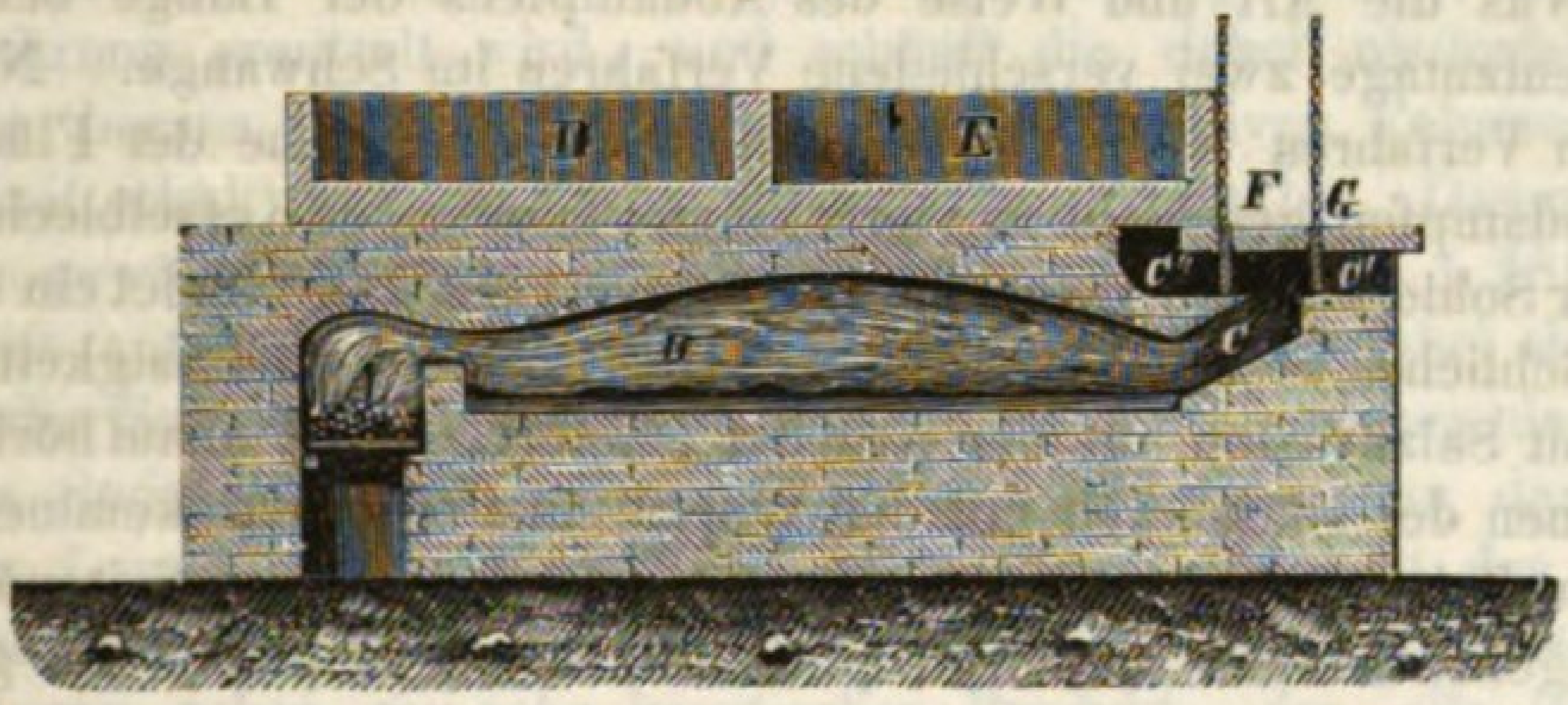
Für die Praxis der Sodafabrikation ergeben sich daraus folgende Thatsachen: Sulfat bei Gegenwart von Soda, Kochsalz und Aetznatron, scheidet sich zuerst und zwar um so schneller aus, je kaustischer die Laugen sind. Das Kochsalz bleibt in der Lauge bis gegen das Ende der Operation, wo sein Ausscheiden zunimmt, bis endlich durch das Aetznatron alles Kochsalz ausgeschieden worden ist. Das Aetznatron häuft sich in der Lauge an und scheidet nach und nach alle Salze aus. Die Fällung der Soda, im Anfange durch das Sulfat beeinflusst, beschreibt eine aufsteigende Linie, die sich lange Zeit stationär erhält, wenn das Sulfat nur in geringer Menge vorhanden war; die Linie fällt dagegen schnell ab, sobald das Kochsalz und Aetznatron ihre Wirkung äussern. Wird Soda fabricirt aus kochsalzfreiem Sulfat, so sind die zuerst ausgeschiedenen Sodaniederschläge ärmer an Soda als die später erfolgenden. Enthält dagegen das Sulfat viel Kochsalz, so ist der anfänglich entstehende Niederschlag am sodareichsten, hierauf nimmt der Gehalt ab, bis durch das Aetznatron endlich alles Kochsalz abgeschieden ist, worauf der ursprüngliche Sodagehalt wieder zum Vorschein kommt. Ist endlich die Lauge gleichzeitig reich an Sulfat und an Kochsalz, so steigert sich der anfänglich schwache Sodagehalt in Folge der Elimination des Sulfates, bleibt eine kurze Zeit stationär und nimmt hierauf durch den Einfluss des Kochsalzes wieder ab.

§. 111.

Wird nach der oben angegebenen Methode die Rohsodalauge ohne weiteres bis zur Trockne verdampft, so dass keine Mutterlauge bleibt, so bedient man sich eines Flammenofens (Fig. 53). Man stampft zuerst auf der Ofensohle eine dicke Lage Sodasalz fest, damit die einzudampfende Lauge nicht mit den Backsteinen in Berührung kommt. Sobald der Ofen durch das auf *A* brennende Koksfeuer dunkle Rothglühhitze angenommen, lässt man die bis auf 33° abgedampfte Lauge

aus der Vorwärmpfanne D und E in den Ofen fliessen. Sobald die Lauge das heisse Sodasalz berührt, beginnt heftiges Sieden, die Masse

Fig. 53.



steigt und fällt und lässt sich leicht zur Trockne bringen. Durch Umrühren mit eisernen Krücken erhält man das Salz pulvrig. Sobald eine genügende Menge Salz erhalten worden ist, hemmt man das Nachfliessen der Lauge und zieht das trockne Salz aus dem Ofen. Durch die Klappen F, G und die Züge C, C' ist es möglich, die Verbrennungsgase entweder in den Schornstein oder unter die Laugenpfannen D und E zu leiten. J. Brown erhielt bei der Analyse von Sodasalz, durch Eindampfen der Rohlauge erhalten:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	68,907	65,513
Natronhydrat	14,433	16,072
Schwefelsaures Natron	7,018	7,812
Schwefligsaures Natron	2,231	2,134
Unterschwefligsaures Natron	Spur	Spur
Schwefelnatrium	1,314	1,542
Chlornatrium	3,972	3,862
Natronaluminat	1,016	1,232
Kieselsaures Natron	1,030	0,800
Unlösliche Substanz	0,814	0,974
	100,000	100,000

Dieses Salz wird dann in einem Flammenofen (*carbonating furnace*) stark erhitzt, durch diesen Process wird das Schwefelnatrium in schwefelsaures Natron und ein Theil des Hydrates in kohlensaures Natron umgewandelt. Das Salz ist, so wie es aus dem Ofen kommt, zum Verkaufe fertig. In den grossen Alkaliwerken in und bei New-Castle wird es aufgelöst und nachher mit Kohlensäure behandelt; das so dargestellte Salz enthält weniger Aetznatron.

§. 112.

Ein weit besseres Produkt erhält man nach der oben erwähnten anderen Methode, nämlich durch Abdampfen der Lauge nicht bis zur

Trockne, sondern nur bis zu einem gewissen Concentrationsgrade, wobei (vergl. Seite 320) kleine Krystalle von Sodasalz ($NaO,CO_2 + HO$) niederfallen.

Was die Art und Weise des Abdampfens der Lauge betrifft, so sind heutzutage zwei verschiedene Verfahren im Schwange. Nach dem einen Verfahren wirkt die Wärme auf die Oberfläche der Flüssigkeit; das Abdampfen geschieht in viereckigen Pfannen aus Kesselblech, welche auf der Sohle des Flammenofens eingemauert sind. Es findet ein schnelles oberflächliches Sieden statt und die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt sich mit Salzkrusten, die der Arbeiter zerstört, damit unaufhörlich neue Portionen der Flüssigkeit mit der Wärme in Berührung kommen. Von Zeit zu Zeit wird das zu Boden gesunkene Salz durch Seitenöffnungen herausgekrückt und zum Abtropfen auf eine geneigte Ebene gebracht. Diese Abdampfungsmethode ist ökonomisch und fördernd, sie hat aber den Nachtheil die sauern Verbrennungsprodukte — Kohlensäure und schweflige Säure — in unmittelbaren Contakt mit der alkalischen Lauge zu bringen und dadurch zu veranlassen, dass das Aetznatron in kohlensaures Natron und ein Theil des letzteren in schwefligsaures übergeht, welches letztere später durch Oxydation in Sulfat verwandelt wird.

Nach dem zweiten Verfahren wirkt die Wärme auf den Boden der Pfanne. Dadurch ist allerdings die Berührung der Verbrennungsprodukte mit der Lauge abgeschnitten, dagegen leidet hierbei die Pfanne weit mehr und es bedarf besonderer Vorsichtsmaassregeln, um dem Verbrennen der Pfanne durch den Absatz einer die Wärme nicht leitenden Salzschicht vorzubeugen. Gamble in St. Helens wendet, um dem genannten Uebelstande auszuweichen, eine Pfanne von eigenthümlicher Form an, die im Querdurchschnitt dem eines Bootes analog ist. Diese Pfanne führt auch den Namen Bootpfanne (*boat-pan*, chaudière-bateau). Die Flamme, gewöhnlich die verlorene Wärme der Sodaöfen, spielt gegen die geneigten Wände, deren Neigung die Extraktion des Salzes erleichtert, welche man auf dieselbe Weise wie das Kochsalz aus den Pfannen der Salinen auswirkt und dann abtropfen lässt.

Gleichviel ob nach der ersten oder zweiten Methode dargestellt, bringt man das erzielte Produkt in einen Flammenofen, in welchem es oxydirt und mit Kohlensäure verbunden wird; das Schwefelnatrium geht hierbei zum grössten Theile in Sulfit und Sulfat über. Das so erhaltene Sodasalz besitzt eine graue Farbe. Um es zu reinigen, löst man es mittelst Dampf in der kleinsten Menge Wasser, lässt die Lösung sich absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit und dampft sie von Neuem zur Trockne ab. Auf diese Weise erhält man vollkommen weisses Sodasalz (raffinirte Soda). Noch reiner lässt sich das Produkt erhalten, wenn man nach Ralston das unreine Salz methodisch mit einer kalten und gesättigten Lösung von reinem kohlensauren Natron wäscht, wodurch nur die fremden Salze, Chlornatrium, Schwefelnatrium und Sulfat,

gelöst werden, während das kohlensaure Natron vollkommen rein zurückbleibt.

Wie oben erwähnt, dampft man in der Regel nicht bis zur Trockne, sondern nur bis zu einem bestimmten Concentrationspunkt ab, der durch die Erfahrung ermittelt wird, und schöpft die dabei niederfallenden Krystalle heraus. Durch Variirenlassen des relativen Volumens der Flüssigkeit erhält man mehr oder minder reine Produkte. Dampft man z. B. die gewöhnliche Lauge aus den Auslaugegefässen (von 1,286 spec. Gew.) bis auf $^7/_{12}$ ihres Volumens ab und nimmt man dabei sich ausscheidendes Salz heraus, so erhält man ein Produkt, welches einem gereinigten Sodasalz von 57 Proc. entspricht. Dampft man dann den Rest der Lauge auf $^3/_7$ ihres Volumens ab, so entspricht das ausgeschiedene Salz einer Soda von 50 Proc. Die zur Trockne verdampften Mutterlaugen geben ein sehr kaustisches Produkt, das alle löslichen Unreinigkeiten enthält. Kuhlmann in Lille stellt diese fraktionirten Produkte einfach durch Abdampfen der Lauge in graduirten Pfannen dar.

Die Reinigung der Rohlauge lässt sich ohne Mitwirkung von Feuer ausführen, wenn man nach Gossage (1853) die Lauge, welche Schwefeleisen durch das vorhandene Schwefelnatrium gelöst enthält, langsam durch einen Koksthurm filtrirt, in welchem die Flüssigkeit einen in entgegengesetzter Richtung sich bewegenden Luftstrom trifft. Hierdurch wird das Schwefelnatrium oxydirt und das Schwefeleisen unlöslich ausgeschieden. Die Zusammensetzung von raffinirter Soda sei nach den Analysen von Tissandier (1868) durch folgende Beispiele versinnlicht:

	1.	2.	3.	4.	5.
Feuchtigkeit	2,22	3,11	1,15	1,00	0,40
Unlösliches	0,12	0,22	0,08	—	0,06
Chlornatrium	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99
Schwefelsaures Natron	8,51	3,25	2,15	1,50	0,35
Kohlensaures Natron	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Aetznatron haltigen Sodasorten haben nach Tissandier folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.
Feuchtigkeit	2,10	1,50	2,48	1,38
Unlösliches	0,12	0,11	0,21	0,09
Chlornatrium	4,32	2,43	3,50	4,11
Schwefelsaures Natron	8.80	1,62	2,15	2,50
Kohlensaures Natron	82.47	88,09	84,54	81,67
Aetznatron	2,11	6,25	7,12	10,25
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die aus Kryolith erhaltene calcinirte Soda — Kryolithsoda — (vergl. Seite 293) ergab in vier Mustern aus vier verschiedenen Fabriken

	1.	2.	3.	4.
Feuchtigkeit	2,06	3,28	4,61	0,89
Kohlensaures Natron	88,97	95,20	91,68	93,22

Die neben Kalisalpeter aus Chilesalpeter gewonnene calcinirte Soda (vergl. Seite 291) ergab:

	1.	2.	3.
Feuchtigkeit	3,24	3,01	2,86
Kohlensaures Natron	94,35	96,88	93,73

Die aus der Schlempekohle erhaltene Soda (Rübensoda) enthält stets 1—2 Proc. kohlensaures Kali, Chlorkalium und schwefelsaures Kali.

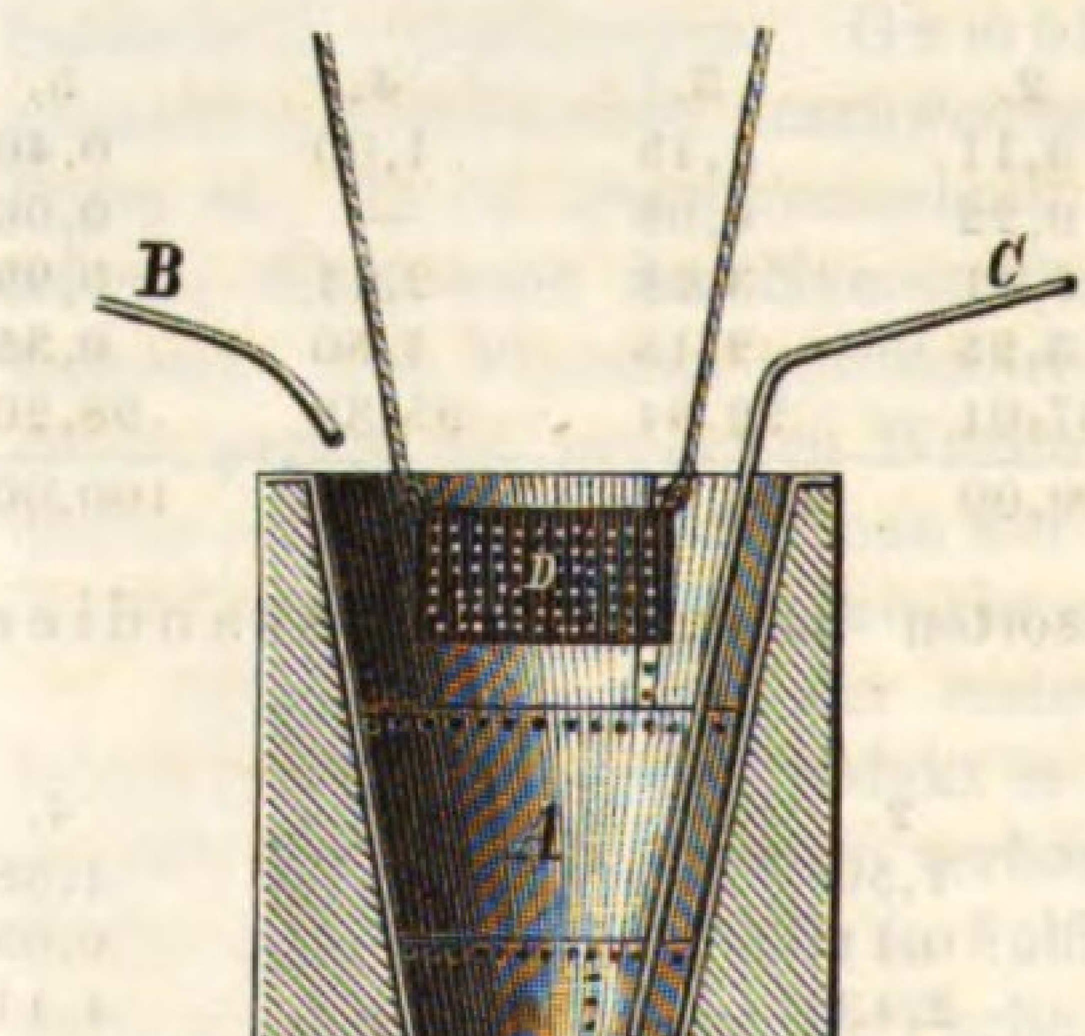
§. 113.

Die Darstellung von krystallisirter Soda.

Behufs der Darstellung von krystallisirter Soda oder Sodakrystallen (carbonate de soude cristallisé, cristaux de soude, *crystallized carbonate of sodium, Soda-Crystals*), $NaO,CO_2 + 10\ HO$ (mit 63 Proc. Wasser) löst man die calcinirte Soda in heissem Wasser bis zur Sättigung, klärt die Flüssigkeit durch Absetzenlassen und lässt sie in eisernen Gefässen bis zum Erkalten stehen, wo die Soda in grossen Krystallen sich absetzt.

Man löst das Sodasalz in Kesseln aus Schwarzblech von konischer Gestalt (Fig. 54), in welche durch das Rohr C ein Dampfstrom geleitet wird. Die aufzulösende Soda kommt in den siebähnlich durchlöcherten Blechkasten D, welcher durch Kolben gehoben und gesenkt werden kann. Der Kessel wird durch den Hahn B zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt und dann der mit Soda beschickte Kasten in das Wasser getaucht, während durch C Dampf eingeleitet wird. Es findet schnelle Temperaturerhöhung statt, in deren Folge die Soda sich löst. Sobald die Lauge eine Dichte von 30 — 32° B. zeigt, leitet man sie in die Krystallisirgefässe aus Schwarzblech, die 5 Meter lang, 2 Meter breit und 0,45 Meter tief sind und an einem luftigen Orte sich befinden. Bei mittlerer Temperatur ist nach Verlauf von 5 — 6 Tagen die Krystallbildung beendigt. Nachdem

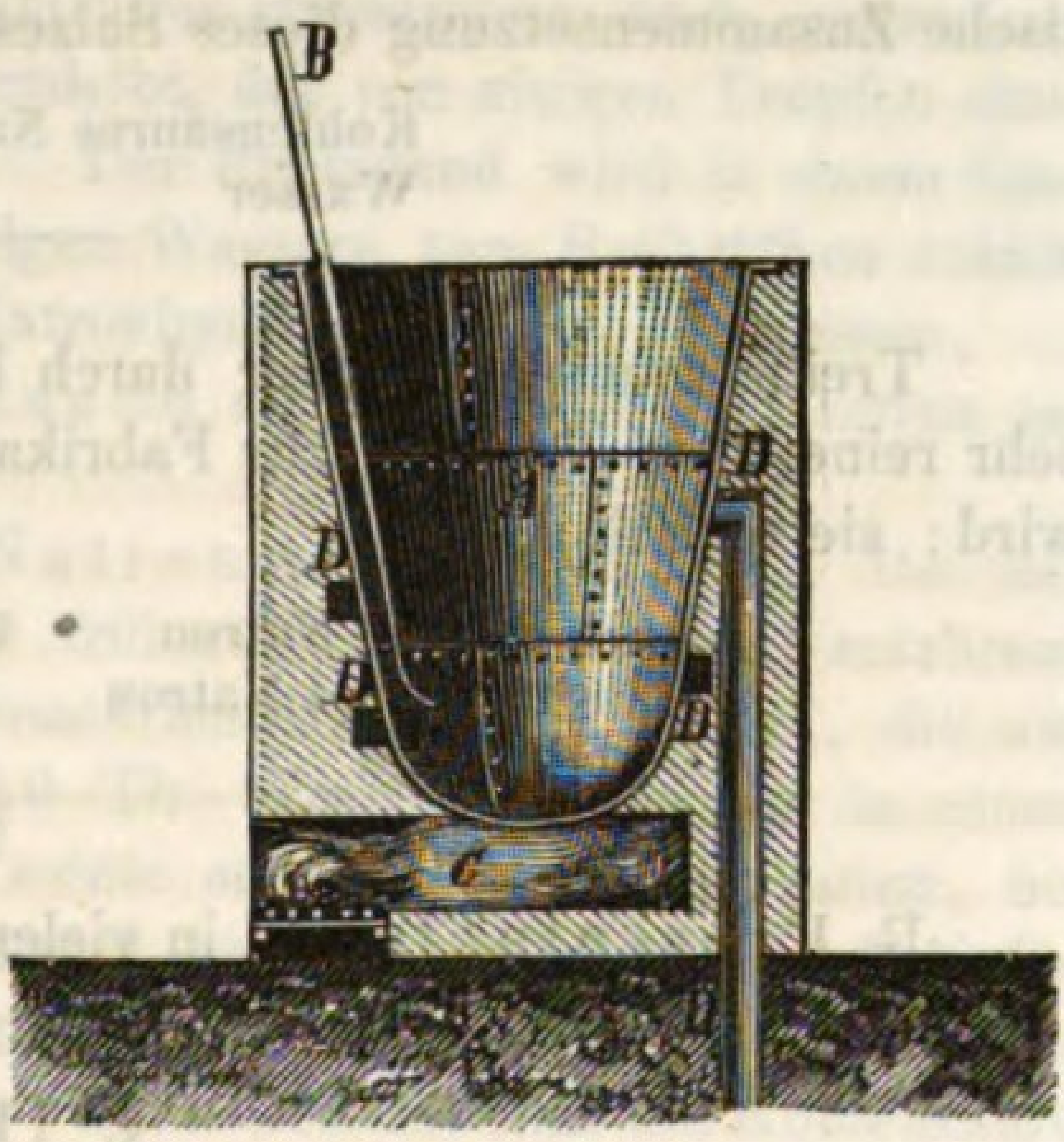
Fig. 54.



die Mutterlauge durch eine am Boden der Krystallisirgefässe befindliche Oeffnung abgelassen worden ist, die man dann auf eine geringgrädige Soda verarbeitet, löst man die Krystalle von den Wandungen und unterwirft sie einer nochmaligen Krystallisation.

Zu dem Ende löst man die Sodakrystalle in einem konischen Blechkessel *A* (Fig. 55), der direkt durch die Flamme der Feuerung *C* erhitzt wird. Mit Hülfe der Züge *D*, *D* kann die Flamme den Kessel überall umspielen. Der Kessel wird mit Krystallen gefüllt, durch das Rohr *B* etwas Wasser zugeleitet und dann erhitzt. Das Krystallwasser reicht hin, um alles Salz zum Schmelzen zu bringen. Nachdem dies erreicht, entfernt man das Feuer, deckt den Kessel mit einem Holzdeckel zu und lässt die Flüssigkeit sich absetzen. Ist die Klärung vor sich gegangen, so leitet man die Lauge mit Hülfe von Hebern in ein Reservoir, giebt sie dann in viereckige Kasten von Gusseisen, die einen Durchmesser von 40—50 Centimeter haben. Hier beginnt die Krystallisation, die nach acht Tagen beendigt ist. Die Krystallbildung wird durch Einhängen 6—9 Centim. breiter Eisenstäbe in die Flüssigkeit wesentlich befördert. Nachdem die Mutterlauge von den Krystallen entfernt, stellt man die Kasten kurze Zeit in einen Kessel mit siedendem Wasser, wodurch die Krystalle von den Wänden in Folge angehender Schmelzung sich ablösen, so dass durch blosses Umdrehen des Kastens die Krystallmasse in einem Stück herausfällt. Nach dem Abtropfenlassen zerschlägt man die Masse und lässt sie in einer bis auf 15—18° C. erwärmten Trockenkammer trocknen, worauf man sie, um jeglicher Verwitterung vorzubeugen, sofort in Fässer packt.

Fig. 55.



Das Krystallisirtsein der Soda bietet stets Garantie für grosse Reinheit. Der allgemeineren Anwendung der krystallisirten Soda steht ihr grosser Wassergehalt entgegen, der die Fracht unnöthigerweise vertheuert. Der Verbrauch derselben ist trotzdem in England ein weit beträchtlicherer als in Frankreich und Deutschland, wo, wenn von der pharmaceutischen Verwendung abgesehen wird, ihr Gebrauch lediglich auf die Fälle sich beschränkt, wo die Gegenwart von Aetznatron in der Soda von Nachtheil sein könnte.

Auf solche Weise erhaltenes krystallisirtes kohlensaures Natron gab J. Brown bei der Analyse:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	36,476	36,931
Schwefelsaures Natron	0,943	0,542
Chlornatrium	0,424	0,314
Wasser	62,157	62,213
	100,000	100,000

Es hat die Formel NaO, CO_2 + 10 Aq.; die berechnete procentische Zusammensetzung dieses Salzes ist

Kohlensaures Natron	37,500
Wasser	62,500
	100,000

Treibt man das Wasser durch Erhitzen aus, so erhält man eine sehr reine Soda, welche zur Fabrikation von weissem Glase gebraucht wird; sie enthält:

Kohlensaures Natron	98,120	97,984
Schwefelsaures Natron	1,076	1,124
Chlornatrium	0,742	0,563
	99,938	99,671

R. Fresenius[1]) fand in vielen Sodasorten des Handels Arsen.

§. 114.

5. Darstellung von Aetznatron[2]).

Die Rohsoda, die calcinirte Soda und das krystallisirte kohlensaure Natron sind nicht die einzigen Produkte, die aus der Sodafabrik in den Handel gelangen. Seit dem Jahre 1851 wird auch das Aetznatron dargestellt und zwar entweder in Form höchst concentrirter Lauge, oder häufiger noch als geschmolzenes Natronhydrat (in 100 Th. Aetznatron aus 77,5 Th. Natron und 22,5 Th. Wasser bestehend) und unter dem Namen Soda- oder Seifenstein oder Aetznatron (soude caustique, *Caustic Soda*) in den Handel gebracht.

Wenn es sich darum handelt, chemisch reines Aetznatron darzustellen, so wendet man in neuerer Zeit in der *Magnesium Metal Company* zu Manchester metallisches Natrium an, welches man mittelst Wasser in Oxydhydrat überführt. Nach der neuerdings[3]) ver-

1) Jahresbericht 1867 p. 188.

2) Literatur: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 27 (daraus im Monit. scientif. 1863 p. 529); R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation, Leipzig 1866 p. 59; A. Norman-Tate, On the Manufacture of caustic Soda, Liverpool 1860.

3) Dingl. polyt. Journ. CLXXXVI p. 308.

öffentlichten Vorschrift bringt man in eine tiefe Silberschale, die ungefähr 20 Liter zu fassen vermag, einen Tropfen destillirtes Wasser, und dazu ein Stück Natrium von 4—5 Centimeter Durchmesser. Das in kaltem Wasser stehende Silbergefäss wird nun mit der Hand dergestalt bewegt, dass dem zerfliessenden Natrium eine möglichst grosse kalte Oberfläche dargeboten und jede Explosion verhindert wird. Nachdem alles Natrium in eine milchige Flüssigkeit verwandelt worden ist, setzt man unter fortwährendem Bewegen der Schale neue Wassertropfen und neues Natrium zu, bis einige Kilogramme des Natriums eingetragen sind, worauf ein dicker Rückstand in der Schale verbleibt, der von einigen Tropfen einer milchigen Flüssigkeit bedeckt ist. Der Rückstand wird in einem Gasofen zur Austreibung des überflüssigen Wassers zum Rothglühen erhitzt und das hierdurch geschmolzene Natronhydrat in Formen gegossen.

Zu technischem Gebrauche stellt man das Aetznatron auf folgende Weise dar

1) aus kohlensaurem Natron und Aetzkalk. Bei der Ausführung dieses namentlich in früherer Zeit üblichen Verfahrens brachte man eine Lösung von Natroncarbonat (meist Rohsoda), die auf 1 Th. dieses Salzes wenigstens 10 Th. Wasser enthielt [1]), in einen eisernen Kessel zum Sieden und setzte so lange Kalkbrei hinzu, bis eine filtrirte Probe in Salzsäure getropft nicht mehr brauste und Kalkwasser nicht mehr trübte. Die grosse Verdünnung der Lauge ist deshalb nothwendig, weil eine Lösung von Natroncarbonat die Kohlensäure desto schwieriger abgiebt, je concentrirter sie ist; sehr concentrirte Natronlauge vermag sogar dem kohlensauren Kalk die Kohlensäure zu entziehen. Die durch Absetzenlassen geklärte Lauge wird in eisernen Pfannen bis zu einer gewissen Concentration oder bis zum Trocknen gebracht. Der Kalkschlamm wird nach dem Abziehen der Natronlauge ausgewaschen [2]), indem man ihn mit Wasser anrührt, letzteres nach dem Absitzen abhebt und durch eine Lage von Koks, Kieselsand u. dergl. filtrirt. Die Waschwässer dienen zum Auslaugen neuer Mengen von Rohsoda, den getrockneten Kalkschlamm verwendet man statt Kalkstein zur Sodafabrikation. Da der Kalkabsatz selbst nach vollkommenem Auswaschen immer noch eine gewisse Menge Natron zurückhält (Kynaston fand diese Menge zwischen 5 und 6 Proc., Norman-Tate zwischen 2, 5 und 3 Proc. schwankend), so gehen, wenn diese Rückstände nicht wieder bei der Soda- oder Aetznatrondarstellung Verwen-

1) Die Lösung der Soda darf höchstens das spec. Gewicht von 1,12 haben, welches nach der Gerlach'schen Tabelle einem Gehalt an kohlensaurem Natron von 11—12 Proc. entspricht.

2) Eine eigenthümliche Vorrichtung zum Auswaschen des Kalkabsatzes ist von Bakewell (Dingl. polyt. Journ. CLVII p. 340; Jahresbericht 1860 p. 185) beschrieben worden.

dung finden, beträchtliche Mengen Natron verloren. Muspratt hat daher vorgeschlagen, den Kalkniederschlag zu trocknen, zu glühen und wieder zur Bereitung von neuer Lauge zu benutzen, bis die Unreinigkeiten der Soda sich endlich zu sehr darin angehäuft haben.

Vorstehendes Verfahren ist kostspielig und der Zweck ist dabei nur mit verdünnten Laugen zu erreichen; wenn man die Lauge nachher durch Abdampfen concentrirt, so zieht ein Theil des Aetznatrons wieder Kohlensäure aus der Luft an. Um an Brennstoff beim Abdampfen so verdünnter Flüssigkeiten zu sparen, ahmt man jetzt in vielen Fabriken das von Dale gegebene Beispiel nach, welcher die verdünnte Natronlauge zum Speisen seines Dampfkessels benutzt und ohne Nachtheil darin bis auf das spec. Gewicht von 1,24 bis 1,25 bringt. Hierauf wird die Lauge in gusseisernen Kesseln bis auf 1,9 spec. Gewicht abgedampft, bei welchem Concentrationsgrade sie beim Erkalten erstarrt.

2) Die Anwendung des Kalkes zur Umwandlung der Soda in Aetznatron ist längst verlassen, vielmehr stellt man bei der Sodafabrikation nach Leblanc's Verfahren sofort Aetznatron dar. Dieses geschieht nach der von W. Gossage angegebenen Methode dadurch, dass man die Quantität Steinkohle, welche man dem Gemenge von Sulfat (Glaubersalz) und Kalkstein (Kreide) zusetzt, etwas vergrössert, die Schmelzung entsprechend länger währen lässt und die gewonnene Rohsoda sofort mit Wasser von 50 Proc. auslaugt. Nachdem man die Lauge sich hat klären lassen, concentrirt man sie durch Abdampfen, wobei Kochsalz, Glaubersalz und kohlensaures Natron sich ausscheiden und die Flüssigkeit eine ziegelrothe Farbe annimmt, von einer eigenthümlichen Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen herrührend. Ihrer Farbe wegen heisst die Flüssigkeit rothe Lauge (liqueurs rouges, *red liquors*), mit welchem Namen auch die Mutterlauge von der Verarbeitung der Rohsoda auf Sodasalz (nach der Methode des Soggens bereitet) bezeichnet wird. Diese Flüssigkeit wurde früher immer und wird auch jetzt noch zum Theil auf Soda verarbeitet, trotzdem dass sie hauptsächlich Aetznatron enthält. Indem also der Sodafabrikant aus dem Aetznatron kohlensaures Natron und der Seifenfabrikant und Bleicher aus dem kohlensauren Natron wieder Aetznatron darstellt, wird Zeit und Arbeit verdoppelt. Die Verarbeitung der rothen Lauge auf Aetznatron tauchte 1853 auf, in welchem Jahre Gossage ein Patent nahm, nach welchem er zunächst das Schwefelnatrium oxydirte, indem er die Flüssigkeit durch einen mit Koks gefüllten Thurm laufen und dort einem Luftstrome begegnen liess; das Schwefeleisen, welches durch das Schwefelnatrium in Lösung erhalten worden war, schlug sich nieder. Sodann wurde mittelst Chlorkalk die unterschweflige Säure oxydirt und hierauf bis zu 1,45 spec. Gewicht abgedampft. Die ausgeschiedenen Salze liess man sich absetzen und dampfte schliesslich die abgezogene Flüssigkeit ein. Die ausgeschiede-

nen Salze, welche wesentlich aus kohlensaurem Natron bestanden, wurden auf Soda verarbeitet. Das Verfahren von Gossage wird gegenwärtig nicht mehr angewendet, weil man nach ihm kein völlig eisenfreies Aetznatron erhält (nach Pauli[1]). Nach dem gegenwärtig eingeführten Verfahren der Verarbeitung der Rothlauge wird die Lauge in grossen gusseisernen Kesseln oder Pfannen erhitzt und, nachdem sie eine hohe Temperatur erlangt hat, nach und nach auf je 100 Kil. des zu erzielenden Aetznatrons mit 3 — 4 Kilogramm Natronsalpeter versetzt. In dem Verhältnisse, als das Wasser entweicht, reagirt der Natronsalpeter auf das Schwefelnatrium und das immer vorhandene Cyannatrium ein und es findet reichliche Ammoniak- und Stickstoffgasentwickelung statt. Ein Theil dieses Ammoniaks rührt von der Zersetzung der Cyanüre her, ein anderer und zwar bei weitem der grösste Theil ist eine Folge der Oxydation der Schwefelmetalle, wobei Wasser zersetzt wird und der Wasserstoff die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt. Das Eisen scheidet sich als Eisenoxyd ab. Wenn die abgedampfte Masse die Dunkelrothglühhitze erreicht, bemerkt man auf der Oberfläche fein zertheilten Graphit[2]) als Zersetzungsproduct des Cyans (vielleicht rührt der Graphit auch zum Theil aus dem Gusseisen der Abdampfpfanne her). Der Vorgang bei der Oxydation des Schwefelnatriums durch Natronsalpeter kann durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werden, wobei auf die gleichzeitig vorhandene unterschweflige Säure keine Rücksicht genommen ist:

α) $2\,NaS + NaO, NO_5 + 4\,HO = 2\,NaO, SO_3 + NaO, HO + NH_3$;

β) $5\,NaS + 4\,NaO, NO_5 + 3\,HO = 5\,NaO, SO_3 + 4\,NaO, HO + 4\,N$.

Die Art der Reaction ist zum grössten Theile von der Temperatur der erhitzten Lauge abhängig. Zwischen 138 und 143° geht der Natronsalpeter einfach in salpetrigsaures Natron über, bei 155° entwickelt sich Ammoniak unter stürmischem Aufschäumen der Flüssigkeit. Die Menge des hierbei sich entwickelnden Ammoniaks ist so bedeutend, dass eine Condensation desselben äusserst lohnend erscheint; man würde in diesem Falle den zum Abdampfen dienenden Kessel mit einem gewöhnlichen Koksthurm verbinden. Bei weiterer Concentration der Lauge, so dass der Siedepunkt über 155° liegt, tritt die Ammoniakentwickelung auf und es findet reichliche Entwickelung von Stickstoffgas statt. Um an Natronsalpeter zu sparen — 1 Tonne = 22 Ctr.

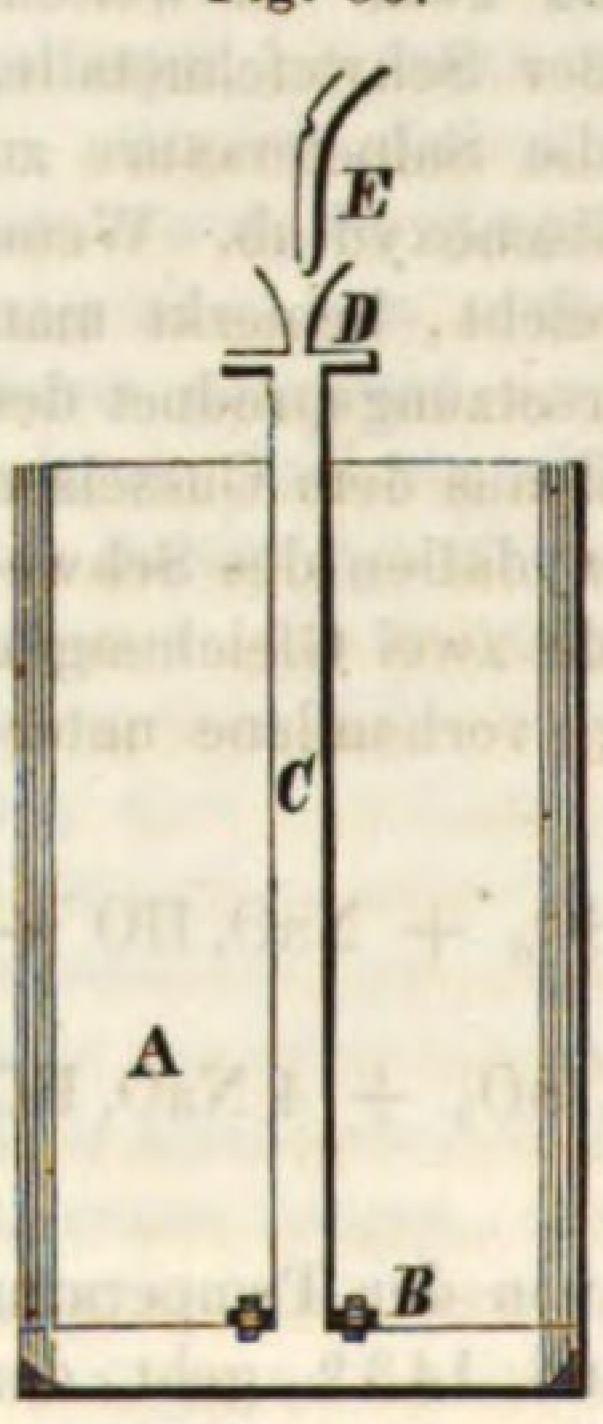
1) Jahresbericht 1862 p. 232.

2) Die Bildung des Graphits aus dem Cyannatrium bei der Bereitung von Aetznatron wurde zuerst von Pauli beobachtet. Vergl. Dingl. polyt. Journ. CLXI p. 129; Jahresbericht 1861 p. 170.

Aetznatron nimmt immerhin 0,75 bis 1 Centner Natronsalpeter in Anspruch — treibt man in einigen Fabriken mit Hülfe einer Luftpumpe atmosphärische Luft 6—8 Stunden lang in einem dünnen Strahle durch die heisse Lauge. Dadurch wird das Schwefelnatrium oxydirt und die Flüssigkeit entfärbt. Nachdem die Lauge von dem Eisenoxydschlamme abgegossen, wird sie bis zu 1,9 spec. Gew. abgedampft, wo sie dann nach dem Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, die eine zarte bläuliche oder grünliche Färbung besitzt, von Spuren Mangan herrührend, welche aus dem zur Sodafabrikation benutzten Kalkstein stammen [1]).

Um die Anwendung des Natronsalpeters und Chlorkalks fast entbehrlich zu machen, wendet auch J. Hargreaves [2]) die Luft zum Oxydiren des Schwefelnatriums an, wobei er sich einer besondern Einrichtung (Fig. 56) bedient. *A* ist das Oxydationsgefäss (der Oxydator); *B* ist ein mit kleinen Löchern versehener Siebboden; *C* ist ein Rohr, durch welches Luft unter den Siebboden geleitet wird; *D* ist ein kurzes, oben ausgeschweiftes Rohr, die sogenannte „Luftröhre", etwas enger als das Rohr *C*; *E* ist das Ausströmungsrohr eines Dampfkessels. Das Gefäss wird ungefähr 1,6 Meter hoch mit der Rohlauge gefüllt und dann wird durch das Rohr *E* Dampf zugelassen, welcher, mit äusserer Luft sich mischend und dieselbe mit sich fortreissend, durch die Luftröhre in das Oxydirungsgefäss einströmt. Die Luft steigt durch die Lauge auf, wobei sie eine heftige Bewegung derselben hervorbringt, daher sich ihrer oxydirenden Wirkung eine grosse Fläche darbietet, während der Dampf die Lauge erwärmt und dadurch die Oxydation des Schwefelnatriums beschleunigt. Wird der Apparat, wie oben gesagt, etwa 1,6 Meter hoch mit Rohlauge gefüllt, so lässt sich bei einem Dampfdrucke von 40 Pfd. per Quadratzoll die in demselben erhaltene Rohsodalauge binnen etwa $4^1/_2$ Stunden oxydiren. Der Apparat wurde im Jahre 1864 eingeführt und ist jetzt in den Sodafabriken von Süd-Lancashire und Nord-Cheshire in allgemeine Aufnahme gekommen, wogegen der bisherige kostspielige Oxydationsapparat immer mehr verdrängt wird. In einigen

Fig. 56.



1) Vergl. H. Fleck, Dingl. polyt. Journ. CLXVI p. 357; Jahresbericht 1862 p. 225; Pauli, Polyt. Centralbl. 1862 p. 1030; Kuhlmann, Dingl. polyt. Journ. CLXVI p. 199; Polyt. Centralbl. 1862 p. 1236; Jahresbericht 1862 p. 233; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 27; Jahresber. 1863 p. 221.

2) Jahresbericht 1866 p. 131.

Fällen wurde der bisherige Apparat als altes Metall verkauft und der dafür erzielte Preis betrug mehr als die sämmtlichen Kosten für die Anschaffung und Aufstellung des neuen Oxydators, welcher dasselbe leistet wie jener, während die Betriebskosten sich mit demselben als beträchtlich geringer herausstellen. In Fabriken, in denen grosse Mengen von festem Aetznatron producirt werden und wo der neue Apparat in ununterbrochenem Betriebe stand, wurde in Folge der Ersparniss der Ausgabe für Natronsalpeter bei einem vierzehntägigem Gebrauche desselben ein Nutzen erzielt, welcher seinen gesammten Anschaffungskosten gleichkam. Mit geringen Abänderungen lässt sich der Apparat auch zur Darstellung von krystallisirter Soda und von calcinirtem Sodasalze benutzen, wobei die Produktionskosten gleichfalls weit niedriger sich stellen als bei Befolgung der bisher üblichen Verfahrungsweisen. Sobald die erforderliche Menge Rohlauge in den Oxydator eingelaufen ist, wird der Dampfstrahl, welchem sich atmosphärische Luft beimischt, durch die Luftröhre unter dem Siebboden injicirt, und dies wird so lange fortgesetzt, bis eine ausgeschöpfte Probe der Lauge mit essigsaurem Bleioxyd keinen schwarzen oder braunen Niederschlag mehr giebt. Dies ist nach 3—5 Stunden der Fall, was von dem grössern oder geringern Schwefelnatriumgehalte der Lauge, von dem mehr oder minder starken Dampfdrucke und von dem Zustande der Atmosphäre abhängt. Wenn man das in der Lauge schon vorhandene Aetznatron, ohne vorherige Behandlung derselben mit Aetzkalk, zu gewinnen beabsichtigt, so wird sie so lange concentrirt, bis die vorhandenen Salze — kohlensaures und schwefelsaures Natron nebst Chlornatrium — in der starken Aetzlauge unlöslich werden, worauf letztere sich selbst überlassen wird und zum Erkalten ruhig stehen bleibt, so dass sich die fremden Beimengungen absetzen können. Zuletzt wird die Aetznatronlauge noch weiter concentrirt, bis sie 60—70 Proc. Natronhydrat enthält. Hierbei zersetzen sich das schwefligsaure und unterschwefligsaure Natron in folgender Weise:

$$2\,NaO, S_2O_2 = NaO, SO_3 + NaS \text{ und}$$
$$4\,NaO, SO_2 = 3\,NaO, SO_3 + NaS.$$

Zur Vervollständigung der Oxydation ist dann noch ein kleiner Zusatz von Natronsalpeter nöthig, um das Aetznatron marktgerecht zu machen.

Im Jahre 1858 schlug Ordway[1]) vor, die schwefelnatriumhaltige Natronlauge mit gröblich gepulvertem Eisenoxyd zu mischen und dann erst zur Trockne abzudampfen. Durch das Eisenoxyd wird das Natron fein zertheilt und die Masse porös; in diesem Zustande werden die Schwefelmetalle, die schweflig- und unterschwefligsauren Salze mit

1) Dingl. polyt. Journ. CLI p. 426; Jahresbericht 1859 p. 156.

Leichtigkeit oxydirt. Nach dem Glühen laugt man die Masse aus und lässt das Eisenoxyd sich absetzen, welches wiederholt in Anwendung gebracht werden kann. Die klare Lauge wird dann abgedampft. E. Kopp[1]) machte bei Gelegenheit der Besprechung des Ordway'schen Verfahrens darauf aufmerksam, dass die Entschwefelung der Rohlauge auch vielleicht durch Kupferoxyd und durch Spatheisenstein (nach der Angabe von Habich)[2]) geschehen könne. — Das Verdampfen einer sehr concentrirten Natronlauge bis zur Trockne hat seine Schwierigkeiten, weil die Lauge bei einem gewissen Punkte der Concentration übersteigt. Diesem Uebelstande lässt sich, wie es in Lancashire geschieht, dadurch abhelfen, dass man das sogenannte Geyserprincip anwendet, d. h. in den Abdampfkessel einen umgekehrten Trichter aus Schwarzblech bringt, der nur an wenigen Stellen die Wände des Kessels berührt. Die im Innern des Trichters aufsteigende und schäumende Flüssigkeit läuft an dem Trichter wieder zurück, wodurch das zu heftige Sieden der Lauge ausserhalb des Trichters verhindert wird. — Das Aetznatron wird, um es zu reinigen, in einem gusseisernen Gefässe geschmolzen und der sich hierbei bildende Schaum sorgfältig abgenommen. Wird diese Masse dann noch mehrere Stunden lang rothglühend erhalten, so scheiden sich blumenkohlähnliche Krystallmassen ab, welche aus kieselsaurer Thonerde, Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und etwas Kalk bestehen. Die klare geschmolzene Masse wird abgegossen; sie enthält kleine Mengen von kohlensaurem Natron, aber keine Thonerde und kein Eisenoxyd (Ralston[3]) und Pauli[4])).

3) Die Darstellung von Aetznatron aus schwefelsaurem Natron und Aetzbaryt, wobei als Nebenprodukt Barytweiss auftritt, ist eine sehr zu beachtende. Sie wurde wiederholt in England patentirt, so 1819 Fuller und 1838 Samuel. Anthon in Prag erhielt bereits im Jahre 1840 befriedigende Resultate, als er die Methode im Grossen versuchte, und hielt schon damals diese Methode dort, wo Aetzbaryt wohlfeil herzustellen ist, für sehr vortheilhaft. Auch C. Hoffacker[5]) empfiehlt dieses Verfahren. R. Wagner[6]) schliesst sich auf Grund vielfacher Versuche über die leichte und vollständige Zersetzbarkeit des schwefelsauren Natrons durch Aetzbaryt bei allen Concentrationsgraden und Temperaturen, wobei er den Angaben H. Rose's beipflichten muss, dass eine Lösung von Aetznatron den schwefelsauren Baryt nicht verändert, wenn nur für Abschluss der Kohlensäure der Luft Sorge ge-

1) Répert. de chim. appl. II p. 114.
2) Jahresbericht 1856 p. 68.
3) Rep. of patent-invent. 1861 p. 496; Jahresbericht 1861 p. 168.
4) Dingl. polyt. Journ. CLXIV p. 75; Jahresbericht 1862 p. 233.
5) Dingl. polyt. Journ. CLXIX p. 76; Jahresbericht 1863 p. 233.
6) Dingl. polyt. Journ. CLXXIII p. 209.

tragen ist, der neuerdings von A. W. Hofmann[1]) ausgesprochenen Ansicht an, dass die fabrikmässige Darstellung von wohlfeilem Aetznatron eine Umwälzung in dem bisherigen Verfahren der Sodafabrikation bewirken würde. Wie Seite 286 bemerkt, ist von Ungerer neuerdings an Stelle des Aetzbaryts Aetzstrontian vorgeschlagen worden.

4) v. Schaffgotsch[2]) hat gefunden, dass Eisenoxyd aus kohlensaurem Natron beim Schmelzen Kohlensäure austreibt, die Verbindung Fe_2O_3, NaO bildend, welche mit Wasser zusammengebracht in Aetznatron und Eisenoxyd zerfällt. Eine technische Anwendung dieses Vorganges ist bis jetzt nicht gemacht worden.

5) Bei der Verarbeitung des Kryoliths wird zuweilen Aetznatron als Nebenprodukt erhalten. Zersetzt man den Kryolith ($Al_2Fl_3, 3\,NaFl$) mit Aetzkalk, wie es gewöhnlich in den Kryolithfabriken der Fall ist, so erhält man Fluorcalcium und in Lösung Natron-Aluminat ($Al_2O_3, 3\,NaO$). Um die Thonerde vom Natron zu trennen, fällt man erstere mit Kohlensäuregas, wobei in Lösung kohlensaures Natron bleibt, oder man fällt nach dem Vorschlage von Sauerwein[3]) durch Kochen der Lösung des Natron-Aluminats mit überschüssigem Kryolith, wobei man Thonerde und Fluornatrium erhält: $Al_2O_3, NaO + Al_2Fl_3, 3\,NaFl = 2\,Al_2O_3 + 6\,NaFl$. Die Lösung des Fluornatriums wird mit der entsprechenden Menge Kalkbrei gekocht und dadurch in Aetznatron verwandelt, welche Lauge dann von dem unlöslichen Fluorcalcium getrennt wird. Nach der nämlichen Methode stellt man in den Aluminiumfabriken, die Kryolith verarbeiten, nach Tissier[4]) aus den aus Fluornatrium bestehenden Rückständen Aetznatron dar.

6) Eine interessante Methode der Darstellung von Aetznatron, die einer technischen Ausbildung fähig ist, gründet sich auf die Zersetzbarkeit des Kochsalzes durch Kieselflusssäure und Ueberführbarkeit des Kieselfluornatriums durch Aetzkalk in Aetznatron. Vorstehendes Verfahren wurde zuerst im Jahre 1837 den englischen Chemikern Spilsbury und Maugham patentirt. Anthon in Prag fand bei Versuchen, die er im Jahre 1840 im Grossen anstellte, das Verfahren gut und auch billig. Ohne, wie es scheint, von seinen Vorgängern etwas zu wissen, liess sich Kessler[5]) 1858 in Frankreich ein Patent ertheilen, nach welchem man Kieselflusssäure, die man wol am besten nach den Vorschlägen von F. Bothe und Tessié du Motay als metallurgisches Produkt (vergl. Seite 272) darstellt, zum Fällen einer concentrirten Kochsalzlösung verwendet.

1) Reports by the Juries 1863 p. 32.
2) Handbuch der Chemie von Gmelin III p. 256.
3) Dingl. polyt. Journ. CLXV p. 443; Jahresbericht 1862 p. 299.
4) Compt. rend. LVI p. 848; Journ. f. prakt. Chemie LXI p. 50; Jahresbericht 1863 p. 233.
5) Jahresbericht 1863 p. 228.

Das sich bildende Kieselfluornatrium $FlNa, SiFl_2$ wird bis zum Rothglühen erhitzt, wobei Fluorsilicium entweicht und Fluornatrium zurückbleibt, welches durch Aetzkalk oder durch überhitzte Wasserdämpfe (vergl. Seite 290) in Aetznatron übergeführt wird. Das beim Glühen des Kieselfluornatriums entweichende Fluorsilicium wird in Wasser aufgefangen, wodurch sich unter Ausscheidung von Kieselgallerte eine neue Portion Kieselflusssäure bildet, die zum Niederschlagen von neuem Kochsalz dient. Das Fluorcalcium dient wieder zur Bereitung der Kieselflusssäure. Die als Nebenprodukt fallende Kieselgallerte wird ebenfalls wieder zur Kieselflusssäuredarstellung verwendet oder, wie unlängst[1]) vorgeschlagen, zur Bereitung von Wasserglas, zur Fabrikation von Cement, zur Entkalkung des Rübensaftes, des Glycerins, des Speisewassers für die Dampfkessel, zur Fabrikation von alaunfestem Ultramarin, zur Darstellung von Salpetersäure u. s. w. benutzt.

7) Auch aus dem Natronsalpeter lässt sich Aetznatron darstellen, und zwar nach Wöhler[2]), indem man den zerriebenen Natronsalpeter und zerschnittenes Kupferblech in abwechselnden Schichten in einen eisernen oder kupfernen Tiegel bringt und diesen bedeckt, etwa eine halbe Stunde lang mässiger Glühhitze aussetzt. Auf 1 Th. Natronsalpeter nimmt man 2 Th. Kupfer. Nach dem Erkalten wird die Masse im Tiegel mit Wasser behandelt, wobei starke Erhitzung stattfindet und die Flüssigkeit stehen gelassen, bis sie sich vollständig geklärt hat. Das zurückbleibende Gemenge von Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallischem Kupfer lässt sich bei einer neuen Bereitung von Lauge wieder benutzen. Später hat Wöhler gezeigt[3]), dass beim Glühen von Natronsalpeter mit Braunstein bei Luftabschluss kein mangansaures Natron, sondern Aetznatron sich bildet. Ihrer Kostspieligkeit wegen ist letztere Methode begreiflicherweise zur Bereitung von Aetznatron im Grossen ungeeignet.

8) Unter den vielfachen Vorschlägen, aus Schwefelnatrium Aetznatron darzustellen, verdient nur der von C. P. Prückner[4]) in Hof in Bayern (später auch von Persoz) Beachtung, nach welchem das durch Glühen von Glaubersalz mit Kohle erhaltene Schwefelnatrium in wässeriger Lösung durch Kochen mit Kupferhammerschlag (also wesentlich Kupferoxydul; Kupferoxyd würde zu viel unterschwefligsaures Natron bilden) in Schwefelkupfer und Aetznatron übergeführt wird. Das Schwefelkupfer wird wieder nutzbar gemacht, indem man es an der Luft in Kupfervitriol übergehen lässt, oder indem man es röstet. Das im letztern Falle zurückbleibende Kupferoxyd wird durch Glühen mit

1) Dingl. Journ. CLXXII p. 381.
2) Annal. der Chemie und Pharmac. LXXXVII p. 373.
3) Jahresbericht 1861 p. 169.
4) Jahresbericht 1857 p. 102.

kohlehaltigen Körpern, z. B. mit Paraffin u. s. w. in Kupferoxydul übergeführt.

Die im Handel vorkommenden Aetznatronsorten haben folgende Zusammensetzung:

	a.	b.	c.
Natron	50,5	72,8	64,14
Wasser	47,2		
Chlornatrium	1,8	—	—
Kohlensaures Natron	Spuren	9,2	4,1
Schwefels. Natron		14,9	27,53
Kohlens. Kalk		1,3	—
In Wasser Unlösliches		0,1	—
Unterschwefligs. Natron	0,5	—	—

(a) nach Chandelon[1]) (b) und (c) nach Renner[2]). Reichardt[3]) (in Jena) fand in einem äusserlich untadelhaften Aetznatron 33,2 Proc. Chlornatrium, H. Schwarz[4]) in Harburger Aetznatron (aus Kryolith) bis zu 75 Proc. Natron, der Rest war Wasser und Kohlensäure.

§. 115.

Eigenschaften und Anwendung der Soda und des Aetznatrons, mit Berücksichtigung der Sodametrie.

Das krystallisirte kohlensaure Natron löst sich in 2 Theilen kaltem und in 1 Theile siedendem Wasser, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und verwittert an der Luft schnell unter Verlust seines Krystallwassers. Das wasserfreie Salz (calcinirte Soda) löst sich in 5,96 Theilen Wasser von 15° und schmilzt in der Rothglühhitze. Lässt man eine Auflösung von kohlensaurem Natron bei warmer Witterung krystallisiren, so erhält man nicht verwitternde Krystalle, aus $NaO, CO_2 + 7$ Aq. bestehend. Aus einer concentrirten Lösung, die man bis zu 30° C. erkalten lässt und auf dieser Temperatur erhält, krystallisirt ein Salz mit 17,7 Proc. Wassergehalt heraus, was etwas mehr als einem Aequivalent Krystallwasser entspricht. Wird eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, so scheidet sich das gesoggte kohlensaure Natron NaO, CO_2, HO als weisses Pulver (Sodasalz) aus. Das kohlensaure Natron ist in Alkohol unlöslich. Für die specifischen Gewichte von wässerigen Lösungen von kohlensaurem Natron (bei 15° C.) berechnete Gerlach folgende Tabelle:

1) Jahresbericht 1863 p. 231.
2) Jahresbericht 1863 p. 231.
3) Dingl. polyt. Journ. CLXXII p. 449.
4) Jahresbericht 1862 p. 296.

Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.
1	1,0105	8	1,0843
2	1,0210	9	1,0950
3	1,0315	10	1,1057
4	1,0420	11	1,1165
5	1,0525	12	1,1274
6	1,0630	13	1,1384
7	1,0736	14	1,1495

Man benutzt es gegenwärtig in der Technik für die meisten Zwecke, für welche ehedem das kohlensaure Kali in Gestalt von Potasche angewendet wurde, so zum Seifesieden, Bleichen, in der Färberei und Zeugdruckerei, zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate, die unreinen Sorten von Soda auch zur Glasfabrikation, obgleich zu diesem Zwecke die Soda zum grossen Theile durch das Glaubersalz ersetzt worden ist. Wegen des grossen Krystallwassergehaltes wird gewöhnlich die wasserfreie Soda versendet.

Das Aetznatron findet seine Hauptverwendung in der Seifenfabrikation, bei der Darstellung von Solaröl, Carbolsäure und Paraffin, zum Reinigen des Petroleums, in der Bleicherei, zur Bereitung des Wasserglases etc. Der von amerikanischen Fabriken in den Handel gelieferte „*Natrona refined Saponifier*" ist nicht reines Aetznatron, sondern Natron-Aluminat, wie es bei der Verarbeitung des Kryoliths auftritt.

Nach den Untersuchungen von D a l t o n entspricht

ein spec. Gew. der Natronlauge	Natronprocenten (NaO)	Grade nach Twaddle
2,00	77,8	200
1,85	63,6	170
1,72	53,8	144
1,63	46,6	126
1,56	41,2	112
1,50	36,8	100
1,47	34,0	94
1,44	31,0	88
1,40	29,0	72
1,36	26,0	64
1,32	23,0	58
1,29	19,0	46
1,23	16,0	36
1,18	13,0	24
1,12	9,0	12
1,06	4,7	

Nach R i c h t e r entspricht

ein spec. Gew. der Natronlauge	Natronprocenten (NaO, HO)	Grade nach Twaddle
1,38	34,41	76
1,36	33,08	72
1,35	32,40	70
1,34	31,67	68
1,32	29,96	64
1,30	28,16	60
1,28	26,33	56

ein spec. Gew. der Natronlauge	Natronprocenten (NaO, HO)	Grade nach Twaddle
1,26	24,47	52
1,24	22,58	48
1,22	20,66	44
1,20	18,71	40
1,18	16,73	36
1,16	14,73	32
1,14	12,81	28

§. 116.

Die **Sodaprüfung** oder die **Sodametrie** ist ein Theil der Alkalimetrie und hat die Ermittelung des Gehaltes der Soda und des Aetznatrons an Natron oder kohlensaurem Natron zum Zwecke. Man verfährt bei der Prüfung der Soda genau so, wie bei der Potaschenprüfung (vergl. Seite 53) angegeben ist, nur wendet man, wenn man sich der volumetrischen Probe bedient, 3,185 Grm. Soda an. Nachstehende von Otto entworfene Tabelle giebt die den Natronprocenten entsprechenden Procente an Natronhydrat und kohlensaurem Natron an:

Natron.	Natron-hydrat.	Kohlensaures Natron.	Natron.	Natron-hydrat.	Kohlensaures Natron.
1	1,29	1,70	31	39,92	52,91
2	2,57	3,41	32	41,21	54,62
3	3,86	5,12	33	42,50	56,33
4	5,15	6,83	34	43,79	58,04
5	6,44	8,53	35	45,08	59,74
6	7,73	10,24	36	46,37	61,45
7	9,01	11,95	37	47,65	63,16
8	10,30	13,65	38	48,94	64,86
9	11,59	15,36	39	50,23	66,57
10	12,88	17,07	40	51,52	68,28
11	14,17	18,77	41	52,80	69,98
12	15,45	20,48	42	54,09	71,69
13	16,74	22,19	43	55,38	73,40
14	18,03	23,91	44	56,67	75,11
15	19,32	25,60	45	57,96	76,81
16	20,61	27,31	46	59,24	78,52
17	21,89	29,02	47	60,58	80,23
18	23,18	30,72	48	61,92	81,93
19	24,47	33,43	49	63,12	83,64
20	25,76	34,14	50	64,40	85,35
21	27,05	35,84	51	65,69	87,05
22	28,33	37,55	52	66,97	88,76
23	29,62	39,26	53	68,26	90,47
24	30,91	40,97	54	69,55	92,18
25	32,20	42,67	55	71,84	93,88
26	33,49	44,38	56	73,13	95,59
27	34,77	46,09	57	74,41	97,30
28	36,06	47,79	58	75,70	99,00
29	37,35	49,50	59	76,89	—
30	38,64	51,21	60	77,28	—

Natron.	Natron-hydrat.	Kohlensaures Natron.	Natron.	Natron-hydrat.	Kohlensaures Natron.
61	78,57	—	70	90,16	—
62	79,85	—	71	91,45	—
63	81,14	—	72	92,73	—
64	82,43	—	73	94,02	—
65	83,72	—	74	95,31	—
66	85,01	—	75	96,60	—
67	86,29	—	76	97,89	—
68	87,58	—	77	99,17	—
69	88,87	—			

Die folgende Tabelle zeigt die Mengen von krystallisirtem kohlensaurem Natron an, welche dem wasserfreien kohlensauren Natron entsprechen:

Wasserfreies kohlensaures Natron.	Krystallis. kohlensaures Natron.	Wasserfreies kohlensaures Natron.	Krystallis. kohlensaures Natron.	Wasserfreies kohlensaures Natron.	Krystallis. kohlensaures Natron.
1	2,68	35	94,00	68	182,63
2	5,37	36	96,68	69	185,32
3	8,05	37	99,37	70	188,01
4	10,74	38	102,05	71	190,69
5	13,43	39	104,74	72	193,38
6	16,11	40	107,43	73	196,07
7	18,80	41	110,11	74	198,75
8	21,48	42	112,80	75	201,44
9	24,17	43	115,48	76	204,12
10	26,86	44	118,17	77	206,81
11	29,54	45	120,86	78	209,50
12	32,22	46	123,54	79	212,18
13	34,90	47	126,23	80	214,87
14	37,59	48	128,91	81	217,55
15	40,28	49	131,60	82	220,24
16	42,96	50	134,29	83	222,93
17	45,65	51	136,97	84	225,61
18	48,33	52	139,66	85	228,30
19	51,02	53	142,34	86	230,98
20	53,72	54	145,03	87	233,67
21	56,40	55	147,72	88	236,36
22	59,09	56	150,40	89	239,64
23	61,77	57	153,09	90	241,73
24	64,46	58	155,77	91	244,41
25	67,15	59	158,46	92	247,10
26	69,83	60	161,15	93	249,79
27	72,52	61	163,83	94	252,47
28	75,20	62	166,52	95	255,16
29	77,89	63	169,20	96	257,84
30	80,58	64	171,89	97	260,53
31	83,25	65	174,58	98	263,22
32	85,94	66	177,26	99	265,90
33	88,62	67	179,95	100	268,59
34	91,31				

Angenommen, man habe bei der Prüfung einer käuflichen trockenen Sodasorte 39 Proc. Natron gefunden, so giebt die erste Tabelle an, dass diese Quantität Natron 66,5 Proc. wasserfreiem kohlensaurem Natron entspricht. Die zweite Tabelle zeigt an, dass diese 66,5 Proc. wasserfreies kohlensaures Natron (calcinirte Soda) gegen 178,5 Proc. krystallisirtem kohlensaurem Natron gleichkommen.

Nach der volumetrischen Sodaprobe von Mohr wendet man von der zu prüfenden geglühten Soda 5,32 Grm. an und verfährt übrigens genau so, wie bei der Potasche (vergl. Seite 55) angegeben.

Beispiel: 3 Grm. einer calcinirten käuflichen Soda brauchten 51 Kubikcentimeter Probesäure und 2,6 Kubikcentimeter Probenatron = 48,4 Kubikcentimeter Probesäure; wir erhalten daraus 2,565 Grm. = 85,5 Proc. kohlensaures Natron.

Bei Anwendung der sodametrischen Probe von Will und Fresenius (vergl. Seite 57) verfährt man auf folgende Weise: Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht genau auf dieselbe Weise und mit derselben Gewichtsmenge (10 Grm.) wie bei der Potasche. Von dem geglühten Rückstande wiegt man 4,84 Grm. ab und verfährt damit ebenfalls wie bei der Potasche angegeben worden, mit Ausnahme dessen, dass man jederzeit einige Messerspitzen gelben chromsauren Kalis zusetzt oder statt des Wassers eine Lösung von mit Ammoniak vermischtem rothen chromsauren Kali nimmt, indem fast jede Sodasorte, nach der Methode von Leblanc dargestellt, schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natron, seltener Schwefelnatrium enthält. Die Anzahl der Centigramme, welche dem Gewichtsverluste des Apparates, d. h. der entwichenen Kohlensäure entsprechen, dividirt man durch zwei und erhält dadurch unmittelbar den Procentgehalt der Soda an wasserfreiem kohlensauren Natron. Das Vorhandensein von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron in einer Soda [1]) erkennt man daran, dass man etwa 30 Grm. einer verdünnten Schwefelsäure mit einigen Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali gelb färbt und zu derselben alsdann von der zu prüfenden Soda setzt, jedoch so, dass die Flüssigkeit immer noch sauer bleibt. Geht die rothgelbe Farbe in eine grüne über, so waren die genannten Salze vorhanden. Schwefelnatrium bewirkt zwar dieselbe Farbenveränderung, so oft sich aber dieses findet, ist mit Sicherheit anzunehmen, dass auch unterschwefligsaures Natron vorhanden ist. Das Schwefelnatrium findet man am einfachsten, wenn man die zu prüfende Soda mit einer Lösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak befeuchtet; ist Schwefelnatrium zugegen, so bildet sich sofort Schwefelammonium, das an seiner Eigenschaft, Bleizuckerpapier braun zu färben, und an seinem Geruche erkannt werden kann. Salzsäure ist zum Erkennen des Schwefelnatriums deshalb nicht anzuwenden, weil durch

1) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 158; 1863 p. 244, 245.

diese Säure neben Wasserstoffgas auch schweflige Säure durch Zersetzung des schwefligsauren und unterschwefligsauren Natrons frei werden kann und beide Gase sich unter Abscheidung von Schwefel ($2 SH + SO_2 = 2 HO + 3 S$) zersetzen.

Die Soda enthält häufig Aetznatron, von dessen Gegenwart man sich dadurch überzeugt, dass man 1 Theil der Soda mit 3 Theilen oder mehr Chlorbarium und siedendem destillirten Wasser zusammenbringt und die Flüssigkeit, nachdem die Salze gelöst sind und der kohlensaure Baryt abfiltrirt ist, mit Curcumapapier prüft. Wird letzteres braun, so war Aetznatron zugegen. In diesem Falle zerreibt man die 4,84 Grm. der abgewogenen und entwässerten Soda mit 3 bis 4 Theilen reinen Quarzsandes, mengt $^1/_4$ bis $^1/_3$ von der Menge der Soda gepulverten kohlensauren Ammoniaks hinzu, bringt das Pulver in ein Schälchen, spült die Reibschale mit Sand nach, tröpfelt so viel Wasser auf die Masse, als sie einsaugen kann, und erhitzt gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines Messers leicht aus dem Schälchen entfernen lässt, in den Kolben und verfährt im Uebrigen genau so, wie es bei der Potasche vorgeschrieben worden ist. Nach K. Frisch[1]) soll man, wenn man in der calcinirten Soda den Gehalt an Aetznatron neben dem an kohlensaurem Natron bestimmen will, erst eine Kohlensäurebestimmung der Soda ausführen, dann eine zweite Probe derselben glühen, den Gewichtsverlust bestimmen und den Kohlensäuregehalt derselben ermitteln. Die Differenz zwischen den Wägungen vor und nach dem Glühen giebt, unter Berücksichtigung der Zunahme an Kohlensäure durch das Glühen, den Wassergehalt, die Kohlensäurebestimmung der ungeglühten Soda den Gehalt an kohlensaurem Natron. Die gesammte Menge des Alkalis wird ausserdem noch entweder durch Titriren oder durch Glühen der mit kohlensaurem Ammoniak hinreichend befeuchteten Soda und nachheriges Bestimmen der Kohlensäure gefunden.

Beispiele der Analyse käuflicher Sodasorten. 1) Gelbe calcinirte niederländische Soda:

10 Grm. verloren beim Erhitzen 1,97 Grm.,
4,84 „ des Rückstandes gaben nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 1,67 Grm. Kohlensäure.

2) Weisse calcinirte niederländische Soda:

10 Grm. verloren beim Erhitzen 0,404 Grm.,
4,84 „ des Rückstandes gaben 0,876 Grm. Kohlensäure.

3) Soda aus der Fabrik von Dieuze:

10 Grm. verloren beim Glühen 0,30 Grm.,
4,84 „ des Rückstandes gaben 1,62 Grm. Kohlensäure.

4) Casseler Soda:

4,84 Grm. geglühte Soda gaben 1,793 Grm. Kohlensäure.

5) Englische Soda:

4,84 Grm. wasserfreie Soda gaben 1,63 Grm. Kohlensäure.

1) Jahresbericht 1867 p. 188.

6) Weisse calcinirte Soda aus Darmstadt:
4,84 Grm. geglühte Soda gaben 1,830 Grm. Kohlensäure.

7) Soda von Debreczyn:
10 Grm. verloren beim Glühen 1,34 Grm.,
4,84 „ der wasserfreien Soda gaben 1,785 Grm. Kohlensäure.

8) Weisse calcinirte, zweimal gereinigte Soda von Barmen:
10 Grm. verloren beim Glühen 0,77 Grm.,
4,84 „ des geglühten Rückstandes gaben 1,997 Grm. Kohlensäure.

In den vorstehenden wasserfreien Sodasorten sind demnach Procente kohlensauren Natrons enthalten:

Nr. 1	83,5 Proc.	Nr. 5	81,5 Proc.
„ 2	42,8 „	„ 6	91,5 „
„ 3	81,0 „	„ 7	89,2 „
„ 4	89,7 „	„ 8	99,85 „

Wenn man die von Will und Fresenius angegebene Bezeichnungsweise für den Werth der Soda und Potasche anwendet, so werden obige Sodasorten auf folgende Weise bezeichnet:

	Neuere Bezeichnung nach Will und Fresenius.		Aeltere Bezeichnung.	
	Fabrikbezeichn. (wasserfrei).	Handelsbezeichn. (wasserhaltig).	Fabrikbezeichn. (wasserfrei).	Handelsbezeichn. (wasserhaltig).
1	$^{83\cdot5}/_{100}$	$^{83\cdot5}/_{124}$	83,5 Proc.	67,3 Proc.
2	$^{42\cdot8}/_{100}$	$^{42\cdot8}/_{104}$	42,8 „	41,1 „
3	$^{81\cdot0}/_{100}$	$^{81\cdot0}/_{104}$	81,0 „	77,8 „
4	$^{89\cdot7}/_{100}$	—	89,7 „	— „
5	$^{81\cdot5}/_{100}$	—	81,5 „	— „
6	$^{91\cdot5}/_{100}$	—	91,5 „	— „
7	$^{89\cdot2}/_{100}$	$^{89\cdot2}/_{113\cdot6}$	89,2 „	77,2 „
8	$^{99\cdot85}/_{100}$	$^{99\cdot8}/_{108}$	99,85 „	92,45 „

Den Gehalt der Soda giebt man bisweilen in Graden an. In Frankreich versteht man darunter Procente an kohlensaurem Natron, in England Procente an reinem Aetznatron. Da nun reines kohlensaures Natron in 100 Theilen aus 58,6 Theilen Natron und 41,4 Theilen Kohlensäure besteht, so sind z. B.

80° französische Bezeichnung = 46,9° englische Bezeichnung.
86° „ „ = 50,5° „ „
96° „ „ = 52,8° „ „

Sonderbarerweise nehmen die für die Technik arbeitenden technischen Chemiker Englands das Atomgewicht des Natriums nicht zu 23, sondern zu 24 an.

R. Fresenius[1]) fand in vielen Sorten käuflicher Soda deutliche Spuren von Arsen.

1) Jahresbericht 1867 p. 189.

§. 117.

Zweifach-kohlensaures Natron.

Das **zweifach-** oder **doppelt-kohlensaure Natron** (bicarbonate de soude, *bicarbonate of soda*) hat die Formel

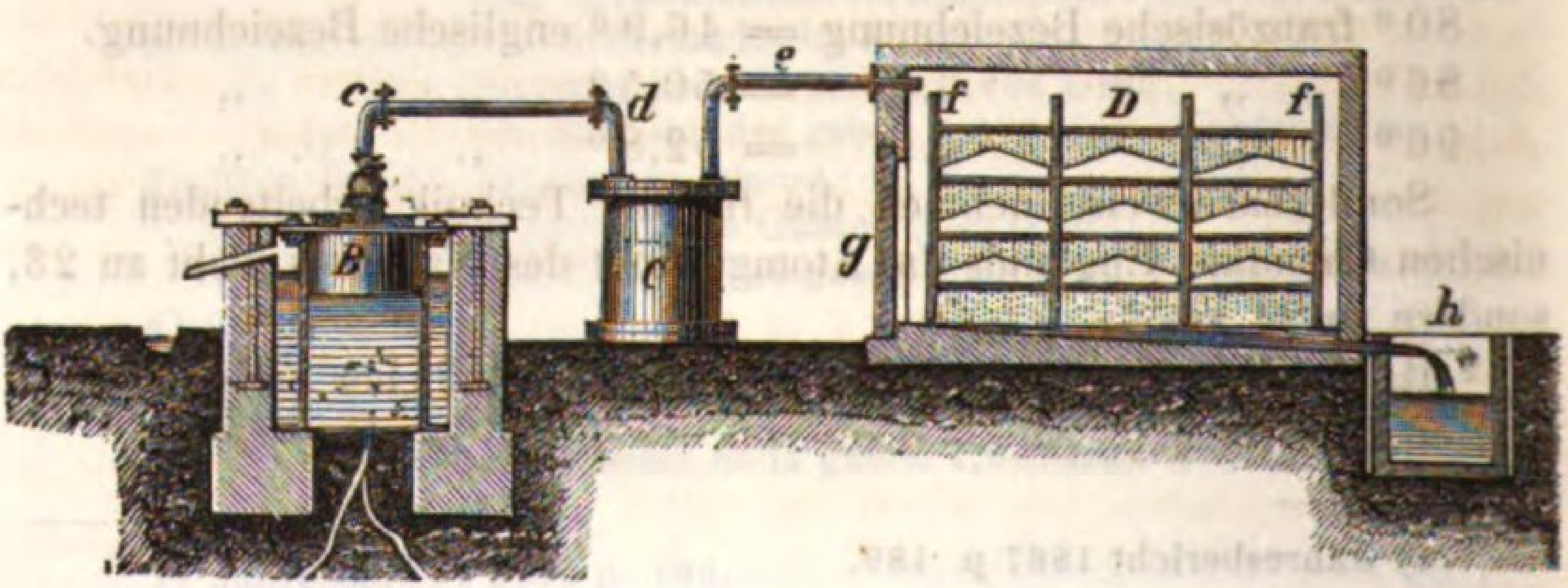
$$NaO, CO_2 + HO, CO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}\Theta\\ Na\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

und besteht aus

Natron	NaO	31	36,90
Wasser	HO	9	10,73
Kohlensäure	$2\,CO_2$	44	52,37
		84	100,00

Man bereitete es früher, indem man gewaschenes Kohlensäuregas durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron leitete. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich das zweifach-kohlensaure Natron als krystallinisches Pulver aus, war sie verdünnt, so erhält man grosse Krystalle. Da das Kohlensäuregas jedoch nur langsam von der Lösung absorbirt wird, so ist es vortheilhafter, die Kohlensäure auf das krystallisirte oder zum Theil verwitterte kohlensaure Natron einwirken zu lassen. Man nimmt ein inniges Gemenge von 1 Theil krystallisirtem kohlensauren Natron mit 4 Theilen verwittertem Salz oder auch ein Gemenge beider Salze zu gleichen Gewichtstheilen und bewirkt die Sättigung dieses Gemenges am einfachsten durch Hinstellen in flachen Schalen neben gährenden Most, Bierwürze oder Branntweinmaische. Wo Kohlensäure der Erde entströmt, ist die Bereitung dieses Salzes sehr vereinfacht. Bei Benutzung der Kohlensäure von Säuerlingen verfährt man nach **Payen** auf folgende Weise: Man bringt das in Stücken zerschlagene einfach-kohlensaure Natron im befeuchteten Zustande in 9—12 Centim. hohen Schichten auf Rahmen, die mit einem leichten Gewebe (Gaze, Barege oder Musselin) oder Geflecht überspannt sind. Diese Rahmen

Fig. 57.



liegen in einer aus Mauerwerk aufgeführten Kammer *D* (Fig. 57) über einander. Ein jeder Rahmen ist von dem darüber befindlichen (der oberste dieser Rahmen ist in der Zeichnung mit *f, f* bezeichnet) durch eine Art Dach, aus dünnen Brettern gebildet, getrennt, an welchem die von oben abfliessende Flüssigkeit herabrinnt. Der Boden der Kammer besteht aus mit Cement verbundenen, etwas geneigten Fliessen, von welchem die Flüssigkeit in ein neben der Kammer befindliches, mit Bleiblech ausgefüttertes Reservoir *h* fliesst. Durch die Einwirkung des Kohlensäuregases auf das krystallisirte kohlensaure Natron entsteht zuerst Sesquicarbonat ($2 NaO, 3 CO_2 + 3 HO$ dem Urao und der Trona entsprechend) und aus diesem erst Bicarbonat ($NaO, HO, 2 CO_2$). Die neun Aequivalente Wasser, welche aus jedem Aequivalent des krystallisirten kohlensauren Natrons hierbei austreten, lösen einen Theil des kohlensauren Natrons auf und sammeln sich in dem erwähnten Reservoir an. Diese Lösung dient bei weiteren Operationen zum Befeuchten der zu behandelnden Krystalle. Der die Kohlensäure liefernde Säuerling wird gefasst und mit einer Glocke *B* bedeckt; durch ein Abflussrohr fliesst das Wasser ab, während das Kohlensäuregas durch das Rohr *c, d* in den Gasometer *C* tritt und von da aus in die mit kohlensaurem Natron beschickte Kammer geleitet wird. Um die Kohlensäure möglichst auszunutzen, befinden sich mehrere durch Leitungsröhren mit einander verbundene Kammern neben einander.

Meist stellt man das Kohlensäuregas durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf kohlensauren Kalk (Kreide, Marmor) oder Magnesit oder Witherit oder, wo es die Umstände erlauben, von Salzsäure auf Marmor oder Dolomit dar [1]).

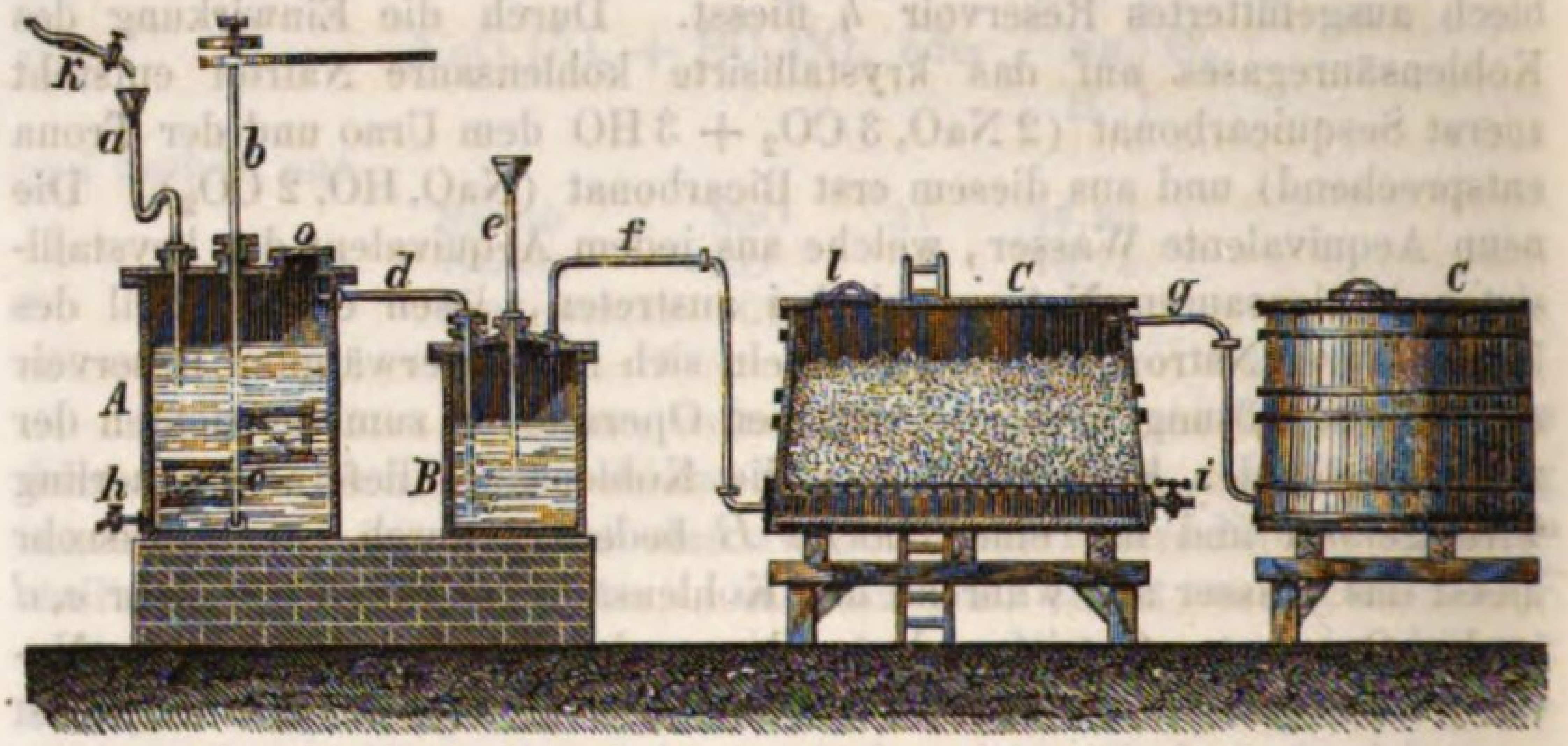
Nach C. Kaiser's und Sebor's Vorschlag [2]) soll man die Kohlensäure als Nebenprodukt der Kalkbrennerei, nach Ozouf [3]) durch Verbrennen von Koks, nach Lenoir als Nebenprodukt bei der Bereitung der Barytpräparate darstellen. Bei der Bereitung von sogenanntem Wassergas (für Beleuchtungszwecke) aus Wasserdämpfen und glühenden Koks ($C + 2HO = 2H + CO_2$) kann man die Reinigung des Gases von der Kohlensäure sehr gut mit der Bereitung von Natronbicarbonat verbinden.

Bedient man sich zur Kohlensäureentwickelung des Magnesits und der Schwefelsäure — eine Methode, die bis vor einigen Jahren zu empfehlen war, weil man als verwerthbares Produkt Bittersalz erhielt, während gegenwärtig letzteres weit vortheilhafter und in jedem beliebigen Quantum aus Kieserit dargestellt wird — so wendet man den Fig. 58 ab-

1) Siehe die Arbeiten Hager's und Graeger's über die Bereitung von Kohlensäure, Jahresbericht 1867 p. 205 und 207.
2) Jahresbericht 1866 p. 191 und 385.
3) Jahresbericht 1865 p. 268.

gebildeten Apparat an. Der gemahlene Magnesit kommt, mit Wasser angerührt, durch die Oeffnung *o* in den Gasgenerator *A*, der von Gusseisen, mit Blei ausgefüttert, mit der Eingussröhre *a* für die Schwefelsäure und dem Rührwerke *b c* versehen ist. Man verwendet Schwefelsäure von 1,65 spec. Gew. (= 57° B. oder 150° Twaddle), die aus

Fig. 58.



einem Reservoir durch *k* beiströmt. Das Kohlensäuregas tritt durch *d* in den Waschapparat *B* und von da durch das Rohr *f* unter den falschen Boden des grossen Holzgefässes *C*, welches durch das Mannloch *l* mit Sodakrystallen angefüllt wurde. Die unter dem falschen Boden sich ansammelnde Flüssigkeit wird durch *i* abgelassen und verdampft. Das nicht absorbirte Kohlensäuregas strömt in ein zweites Absorptionsgefäss. Das so erhaltene zweifach-kohlensaure Natron wird in einem Strome Kohlensäuregas bei etwa 40° getrocknet.

Man hat auch vorgeschlagen, das Natronbicarbonat im Kleinen dadurch darzustellen, dass man dem einfach-kohlensauren Natron die Hälfte seines Natrons durch eine Säure entzieht, wobei die andere Hälfte mit der Kohlensäure zu Bicarbonat zusammentritt. Man löst zu diesem Zwecke $28^1/_2$ Th. krystallisirtes kohlensaures Natron in der doppelten Gewichtsmenge warmen Wassers und bringt die Lösung in einen grossen Glasballon. Darauf bringt man durch eine bis auf den Boden des Ballons reichende Trichterröhre $4^9/_{10}$ Th. englische Schwefelsäure in die Flüssigkeit, wobei dieselbe nicht bewegt werden darf. Beim ruhigen Stehenlassen scheidet sich nach einigen Tagen das Bicarbonat in Krystallen ab, welche mit Wasser abgespült und getrocknet werden.

Es wird ferner Natronbicarbonat erhalten, wenn man eine Kochsalzlösung mit zweifach-kohlensaurem Ammoniak (vergl. Seite 269) oder Glaubersalzlösung mit zweifach-kohlensaurem Baryt (vergl. Seite 284) zusammenbringt.

Das zweifach-kohlensaure Natron krystallisirt in geschobenen vierseitigen Tafeln, reagirt schwach alkalisch und verliert schon bei 70°, sowie beim Kochen seiner Lösung Kohlensäure und geht in einfachkohlensaures Natron über. An trockener Luft verwandelt es sich nach und nach in anderthalb-kohlensaures Salz. Seine Lösung giebt bei 0° die Hälfte der Kohlensäure ab. 100 Theile Wasser lösen bei 10° 10,04 Th., bei 40° 13,35 Th.

Man benutzt es zur Entwickelung von Kohlensäure bei der Herstellung von moussirenden Getränken, bei der Bereitung von Brot ohne Gährung (sogenanntem Liebig'schen Brote, indem man das Natronbicarbonat nach v. Liebig mit Salzsäure, nach C. Puscher mit Salmiak, nach Horsford mit saurem phosphorsaurem Kalk zersetzt), zur Darstellung von amerikanischem Backpulver (*yeast-powdre*)[1], zum Fällen der Thonerde aus der Natron-Aluminatlösung (in der Kryolith- und Bauxit-Industrie), sowie zur Bereitung eines Bades zur galvanischen Vergoldung und Verplatinirung. In neuerer Zeit hat man das Natronbicarbonat auch zum Entschälen der Wolle und Seide vorgeschlagen; es soll diese Gespinnstfasern weit weniger angreifen als Seife und Ammoniak. Auch zur Conservation der Milch und zum Entsäuren des Bieres wird es in grosser Menge verwendet.

1 Grm. Natronbicarbonat giebt, mit einer Säure oder durch Glühen vollständig zersetzt, 270 Kubikcentim. Kohlensäuregas, entsprechend 0,52 Grm.

§. 118.

Verwerthung der Sodarückstände[2].

Der unlösliche Rückstand (vergl. Seite 310), welcher nach dem Auslaugen der rohen Soda zurückbleibt, der Sodaäscher, Sodagyps (marc de soude, *Soda-waste*), häuft sich in und um den Sodafabriken zu kleinen Bergen an. Manche Fabrik producirt davon

1) R. Wagner, Technologische Studien, Leipzig 1868 p. 109.

2) Literatur: Balard, Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome VII p. 59—72; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 32, 36; J. Nicklès, Rapport sur la fabrique de produits chimiques de Dieuze, 1865 p. 19; E. Kopp, La dénaturation et l'utilisation des résidus de la fabrication de la soude et du chlorure de chaux à Dieuze, Paris 1868; Rosenstiehl, Bullet. de la société industrielle de Mulhouse 1867, Nov. et Dec. p. 412; A. Scheurer-Kästner, ibid. 1868 Février p. 123; L. Mond, Chemic. News 1867 No. 436 p. 176; R. Wagner, Jahresbericht 1855 p. 66; 1856 p. 70; 1859 p. 158; 1860 p. 182; 1861 p. 172; 1862 p. 256; 1863 p. 246; 1865 p. 240; 1867 p. 188; A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1868 p. 82; Kunheim, Berichte über die allgemeine Ausstellung zu Paris 1867, Berlin 1868 p. 326 (wo hauptsächlich Max Schaffner's Arbeiten berücksichtigt sind).

wöchentlich 500—600 Tonnen. Dieser Rückstand (sowie der analoge, der sich bei der Fabrikation der Mineralpotasche — vergl. Seite 17 — bildet) ist nun wegen des sich bei feuchtem Wetter daraus reichlich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases und der unablässig aus dem Fusse des Haufens rinnenden gelben schwefelreichen Flüssigkeit eine Quelle grosser Unannehmlichkeiten sowol für den Fabrikanten selbst, als auch für die ganze Umgegend. Zahlreiche Versuche, den Schwefel aus dem Rückstande wieder zu gewinnen, waren bis auf die neueste Zeit ohne befriedigenden Erfolg. Der Schwefelgehalt beträgt über 15—20 Proc. Daher ist mit vollem Rechte der gänzliche Verlust des Schwefels die schwache Seite des Leblanc'schen Sodagewinnungsprocesses genannt worden. Nach den Vorschlägen von Gossage und Favre soll man die gleichzeitig mit dem Rückstand in den Sodafabriken sich bildende Salzsäure benutzen, um den Schwefel der Rückstände zu verwerthen. Es werden die Rückstände im Wasser suspendirt und mit der Salzsäure behandelt; es bildet sich Chlorcalcium, während aller Schwefel als Schwefelwasserstoffgas entweicht. Um den in Gestalt von Schwefelwasserstoff entwickelten Schwefel zu benutzen, hat man vorgeschlagen, denselben durch eine gesättigte wässerige Lösung von schwefliger Säure (erhalten durch Verbrennen von Schwefelwasserstoff oder Schwefel, oder durch Rösten von Schwefelkies) zu leiten, wo sofort aller Schwefel (mit Ausnahme eines Antheils, der in Folge der stattfindenden Reaktion als Pentathionsäure S_5O_5 [1]) auftritt) als Schwefelmilch sich ausscheidet. Eine zweckmässige Verwendung des Schwefels der Rückstände ist die zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natron. Noch besser ist es, allen Schwefelwasserstoff behufs der Schwefelgewinnung in Eisenchlorid und durch einen mit Laming's Mischung beschickten Kasten zu leiten, wo sich sofort der Schwefel ausscheidet. Alle diese Vorschläge wollen aber heutzutage nicht viel mehr bedeuten, seitdem es den unablässigen Arbeiten Max Schaffner's, P. W. Hofmann's, P. Buquet's, Emil Kopp's (der Bemühungen L. Mond's u. A. nicht zu gedenken) gelungen ist, die Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen mit Erfolg durchzuführen. Früher betrug der Verlust an Schwefel auf jeden metrischen Centner calcinirter Soda circa $^1/_3$ metrischen Centner Schwefel (136 Kilogr. Schwefelsäure von 60° B. entsprechend), gegenwärtig werden in vielen Sodafabriken 30—50 Proc. dieses Schwefels (hinsichtlich des Näheren siehe Schwefel) wieder gewonnen [2]). Sollte es möglich sein, allen Schwefel, den die Soda-

1) Die hierbei auftretende Pentathionsäure wird durch Kochen mit Natronlauge in unterschweflige Säure übergeführt ($2\,S_5O_5 = 5\,S_2O_2$) und als unterschwefligsaures Natron verwerthet.

2) Unter gewissen Verhältnissen bilden sich bei der freiwilligen Zersetzung der Sodarückstände oft grosse Mengen von Wasserstoffsuper-

fabrikation als Schwefelsäure verwendet, ökonomisch vortheilhaft in den Kreislauf des Processes wieder einzuführen, so würde der wirkliche Verbrauch an Schwefel beträchtlich abnehmen. In Folge dieser Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen sind die Sodafabriken zugleich die Werkstätten für eine grossartige Schwefelgewinnung geworden. Schaffner und Kopp haben das Werk Leblanc's fortgesetzt und der Sodafabrikation den erreichbaren Grad der Vollkommenheit gegeben.

sulfid. Vergl. A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin, 1868 p. 82.

Unterschwefligsaures Natron[1]).

§. 119.

Das unterschwefligsaure Natron (hyposulfite de soude, *hyposulfite of sodium*) besteht in 100 Theilen aus

Natron	25,00
unterschwefliger Säure	39,03
Wasser	35,97
	100,00

und hat die Formel $NaO, S_2O_2 + 5\,HO$.

Es wurde im Jahre 1799 von Chaussier bei der Darstellung von Soda durch Glühen von Glaubersalz mit Kohle entdeckt. Später wurde es von Vauquelin durch Kochen von schwefligsaurem Natron mit Schwefel dargestellt. Gélis führte es in die Technik ein. Eine grosse Bedeutung erlangte das Salz erst durch die Daguerreotypie und Photographie.

Walchner empfiehlt das folgende Verfahren: Man erhitzt ein Gemenge aus 3 Th. calcinirter Soda und 1 Th. fein gepulvertem Schwefel in einer Porcellanschale allmälig bis zum Schmelzpunkte des Schwefels und rührt die zusammenbackende Masse öfters um, damit sie mit der Luft in allseitige Berührung kommt. Das anfänglich entstandene Schwefelnatrium verwandelt sich dabei, durch Aufnahme von Sauerstoff, unter gelindem Erglühen, nach und nach in schwefligsaures Natron. Man löst dann die Masse in wenig Wasser, filtrirt und kocht das Filtrat mit Schwefel zur Verwandlung des Sulfites in unterschwefligsaures Natron (NaO,SO_2 und S geben NaO, S_2O_2). Die concentrirte, fast farblose Lauge liefert reine und schöne Krystalle des Salzes. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass auch eine auf andere Weise bereitet Lösung von schwefligsaurem Natron durch Kochen mit Schwefel in eine

1) Literatur: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 38 (daraus in Monit. scientif. 1863 p. 770); Barreswil et Girard, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tome I p. 126; E. Kopp, Jahresbericht 1858 p. 92; Townsend und Walker, Jahresbericht 1861 p. 172; H. Fleck, Jahresbericht 1862 p. 205; F. A. Flückiger, Jahresbericht 1864 p. 195; Walchner, Annal. der Chemie u. Pharm. XLVI p. 235; Anthon, Pharm. Centralbl. 1846 p. 414.

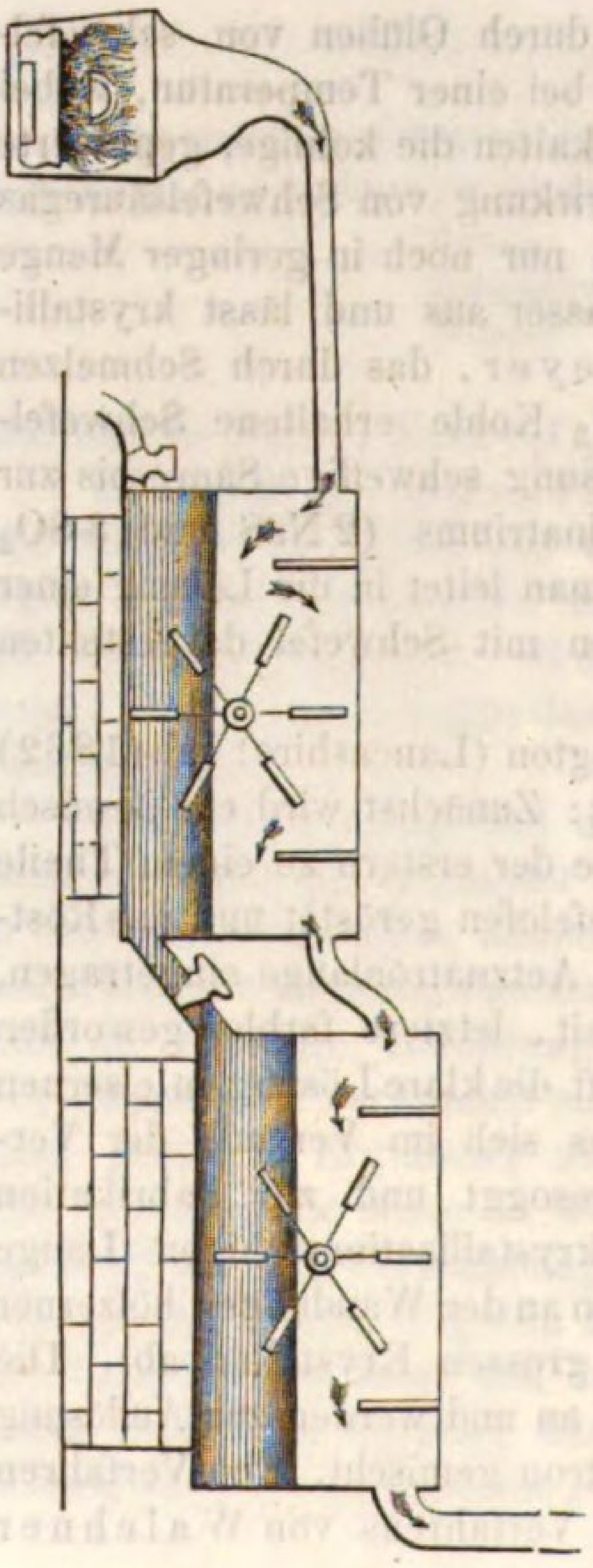
Lösung von unterschwefligsaurem Natron umgewandelt werden kann. Nach J. von Liebig übersättigt man eine Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure, neutralisirt dieselbe dann mit kohlensaurem Natron, setzt hierauf von einer mit Schwefel gesättigten Aetznatronlauge bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, filtrirt und bringt die Flüssigkeit zur Krystallisation. Besser ist es wol, umgekehrt zu verfahren, die erstere Flüssigkeit der letzteren zuzugeben. Das unterschwefligsaure Natron entsteht hier durch Wechselzersetzung aus dem schwefligsauren Natron und dem Schwefelnatrium, und ein Theil ist in der Schwefelleberlösung schon enthalten.

Anthon bereitet Schwefelnatrium durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit überschüssiger Kohle, bei einer Temperatur, wobei die Masse nicht schmilzt, setzt nach dem Erkalten die kohlige, gepulverte und etwas angefeuchtete Masse der Einwirkung von Schwefelsäuregas aus, so lange, bis Schwefelwasserstoffgas nur noch in geringer Menge entweicht, zieht sie dann mit warmem Wasser aus und lässt krystallisiren. — Oder man löst, nach Stromeyer, das durch Schmelzen von schwefelsaurem Natron mit etwa $^1/_3$ Kohle erhaltene Schwefelnatrium in Wasser und leitet durch die Lösung schweflige Säure bis zur vollständigen Umwandlung des Schwefelnatriums ($2\,NaS$ und $3\,SO_2$ geben: $2\,(NaO, S_2O_2$ und $S)$). — Oder man leitet in die Lösung einer durch Schmelzen von kohlensaurem Natron mit Schwefel dargestellten Natronschwefelleber schweflige Säure.

In einer chemischen Fabrik zu Warrington (Lancashire) sah (1862) H. Fleck folgendes Verfahren ausgeführt: Zunächst wird ein Gemisch von Soda und Schwefel (vielleicht 2 Theile der erstern zu einem Theile des letztern) in einem gewöhnlichen Schwefelofen geröstet und das Röstprodukt in eine Auflösung von Schwefel in Aetznatronlauge eingetragen, bis, während des Kochens dieser Flüssigkeit, letztere farblos geworden ist; dann lässt man absetzen und verdampft die klare Lösung in eisernen Pfannen zur Krystallisation, während das sich im Verlaufe der Verdampfung abscheidende Glaubersalz ausgesoggt und zur Fabrikation von Soda verwendet wird. Aus der krystallisationsfähigen Lauge scheidet sich das unterschwefligsaure Natron an den Wandungen hölzerner Bottiche in sehr hellen, farblosen und grossen Krystallen ab. Die Mutterlaugen nehmen eine gelbliche Farbe an und werden zur Auflösung neuer Mengen Schwefel wieder mit Aetznatron gemischt. Das Verfahren ist, wie man sieht, eine Combination des Verfahrens von Walchner und Liebig.

Ein sehr geeignetes Material zur Darstellung des unterschwefligsauren Natrons sind die Sodarückstände oder auch der Gaskalk (vom Reinigen des Steinkohlengases). Nach der von E. Kopp gegebenen Vorschrift verfährt man dabei auf folgende Weise: Zunächst stellt man unterschwefligsauren Kalk dar, indem man schweflige Säure

entweder auf den Kalk, welcher zum Reinigen des Leuchtgases gedient hat, oder auf die bei der Sodafabrikation abfallenden Rückstände wirken lässt. Bei Anwendung des letzteren Materials verfährt man folgendermaassen: Man vermischt die Sodarückstände mit 10—15 Proc. Schwefel in Form eines feinen Pulvers und lässt diese Mischung mit dem 12- bis 15fachen Gewicht Wasser eine Stunde lang in einem gusseisernen Kessel kochen, wodurch ein Theil des Kalkes in lösliches Schwefelcalcium übergeführt wird. Nach dem Erkalten bringt man die Flüssigkeit mit dem noch ungelösten Rückstand in einen mit einem Rührapparate versehenen Behälter und lässt in demselben schweflige Säure darauf wirken, die durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies erzeugt wird. Der von Kopp angewendete und Fig. 59 abgebildete Apparat besteht aus einem hölzernen Kasten, in welchem ein Schaufelrad sich umdreht, wodurch eine heftige Bewegung der Flüssigkeit und zugleich ein Aussaugen der schwefligen Säure bewirkt wird. Letztere strömt oben an dem einen Ende des Kastens in denselben ein. Durch Querwände, welche von dem Deckel des Kastens bis nahe an die Flüssigkeit herunter gehen, wird das Gas gezwungen, sich nach der Flüssigkeit hin zu bewegen, und durch die Drehung des Schaufelrades wird bewirkt, dass fortwährend neue Antheile derselben in Tropfen und feinen Strahlen mit der schwefligen Säure in Berührung kommen. Am hintern Ende des Kastens strömt das Gas in einen zweiten Kasten von derselben Einrichtung, in welchem die letzten Antheile von schwefliger Säure absorbirt werden; das nicht absorbirte Gas, hauptsächlich aus Stickstoff bestehend, entweicht am hinteren Ende des zweiten Kastens in einen Schornstein. Mit dem Einleiten von schwefliger Säure wird fortgefahren, bis die Flüssigkeit in dem ersten Kasten schwach sauer reagirt. Mittelst eines Hahnes wird sodann dieser Kasten entleert, worauf man den Inhalt des zweiten Kastens in den ersten Kasten abzapft und den zweiten


Fig. 59.

Kasten mit frischer Masse beschickt. Die aus dem ersten Kasten abgezapfte Flüssigkeit wird mit etwas Sodarückstand neutralisirt und sodann stehen gelassen, damit die Unreinigkeiten sich zu Boden setzen, worauf die klare und farblose Flüssigkeit, eine fast reine Lösung von unterschwefligsaurem Kalk, decantirt wird; diese Flüssigkeit wird in gelinder Wärme (die Temperatur beim Abdampfen muss um so niedriger gehalten werden, je mehr die Flüssigkeit sich concentrirt) abgedampft und liefert schöne Krystalle von unterschwefligsaurem Kalk, welche aus $CaO,S_2O_2 + 6$ aq. bestehen.

Dieses Salz erleidet unter Umständen selbst in verschlossenen Gefässen eine Zersetzung, wobei die Krystalle sich in eine gelbliche breiartige Masse verwandeln, die aus Schwefel und schwefligsaurem Kalk besteht; hat die Luft dabei Zutritt, so geht der schwefligsaure Kalk allmälig in schwefelsauren Kalk über. Die Zersetzung in Schwefel und schwefligsauren Kalk tritt auch ein, wenn eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Kalk gekocht wird. Die Zersetzung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nicht immer, vielmehr hat Kopp sehr häufig Krystalle von unterschwefligsaurem Kalk Monate und selbst Jahre lang ohne irgend besondere Vorsichtsmaassregeln unverändert aufbewahrt. Die Lösung von unterschwefligsaurem Kalk dient, um die übrigen auflöslichen unterschwefligsauren Salze, wie die von Natron, Eisen, Thonerde etc. darzustellen, indem man die entsprechenden schwefelsauren Salze damit vermischt, wobei sich schwefelsaurer Kalk niederschlägt, den man mit einer kleinen Menge Wasser wäscht und auspresst.

Nach dem Patente von Townsend und Walker (1861) werden gleichfalls die Sodarückstände benutzt. Diese Rückstände oxydiren sich an der Luft, wobei zunächst ein Polysulfuret sich bildet, nach und nach aber das ganze Schwefelcalcium zu unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Kalk oxydirt wird. Nach dem genannten Verfahren wird diese Oxydation absichtlich eingeleitet, indem man die Masse in Haufen der Luft aussetzt, sie öfter umrührt und beständig im feuchten Zustande erhält. Die oxydirte Masse wird nachher mit Wasser ausgelaugt, wodurch man eine Lösung von unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Kalk (das erstgenannte Salz ist vorherrschend) erhält. Wenn in dieser Lösung noch Schwefelcalcium sich befindet, was sich durch eine gelbe Farbe zu erkennen giebt, so lässt man Luft darauf wirken, damit auch dieses Schwefelcalcium oxydirt werde. Man lässt sie zu diesem Zwecke durch einen Scrubber, welcher mit Koksstücken gefüllt ist, herunter fallen, während in demselben zugleich Luft aufwärts strömt. Die Flüssigkeit, welche den unterschwefligsauren und schwefligsauren Kalk enthält, wird bis zu 1,25 spec. Gewicht abgedampft und dann stehen gelassen, damit alle Unreinigkeiten sich absetzen. Die von demselben abgezogene Flüssigkeit wird sodann mit Glaubersalzlösung von 1,18 spec. Gewicht vermischt, bis dieselbe keinen Niederschlag

mehr hervorbringt. Beim Vermischen werden die beiden Flüssigkeiten am besten heiss angewendet, weil der Niederschlag sich dann leichter absetzt. Der Niederschlag ist Gyps, welcher zugleich unterschwefligsauren und schwefligsauren Kalk enthält. Man befreit ihn durch Auswaschen so weit von diesen Salzen, dass noch 3—5 Proc. darin bleiben. Es wird sodann in einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und bildet nun das Produkt, welches die Patentträger gefälltes Antichlor nennen. Dieses Produkt ist zur Papierfabrikation bestimmt; der Gyps soll nämlich dem Papier Gewicht und Körper geben, während der schwefligsaure Kalk als Antichlor wirkt.

Die von dem Gypsniederschlag getrennte Flüssigkeit enthält unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron; man dampft sie bis zu 1,40 spec. Gewicht ab und lässt diese Salze daraus krystallisiren, oder man verdampft bis zu 1,65 spec. Gewicht, giesst die Masse aus und lässt erstarren, worauf man die feste Masse, welche die beiden Salze enthält, in Stücke zerbricht. Dieses Produkt kann als Antichlor und zum Bleichen von Wolle, Stroh etc. verwendet werden. Statt die Natronsalze darzustellen, kann man auch die Lösung des unterschwefligsauren und schwefligsauren Kalks direct zur Trockne abdampfen und die so erhaltene Masse zu den genannten Zwecken benutzen.

Neuerdings wandelt man die Pentathionsäure (S_5O_5), die in grosser Menge bei der Reaktion von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure sich bildet, durch Kochen mit Natronlauge in unterschwefligsaures Natron um ($2\,S_5O_5 = 5\,S_2O_2$).

F. A. Flückiger empfiehlt das unterschwefligsaure Ammoniak für die technische Verwendung. Der Gehalt an Säure beträgt in diesem Salze das Doppelte von dem des Natronsalzes.

Das unterschwefligsaure Natron hat die in technischer Beziehung so wichtige Eigenschaft, mit Silberoxyd ein leicht lösliches Doppelsalz (unterschwefligsaures Silberoxyd-Natron) zu bilden und daher unlösliche Silberverbindungen, wie Jodsilber und Chlorsilber, mit Leichtigkeit aufzulösen, daher seine Anwendung in der Daguerreotypie und Photographie und zur hydrometallurgischen Silbergewinnung (nach Patera) und Kupfergewinnung (nach Stromeyer). Unterschwefligsaures Natron löst Jod in grosser Menge, darauf beruht seine Anwendung in der Chlorometrie und überhaupt den jodometrischen Methoden, von denen einige auch in technischer Hinsicht von Wichtigkeit sind. In grosser Menge dient es als Antichlor in der Papierfabrikation, zuweilen auch (nach E. Kopp's Vorschlägen) als Mordant in der Kattundruckerei. Eine mit schwefligsaurem Natron versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst Malachit und Kupferlasur in Form von unterschwefligsaurem Kupferoxydul-Natron auf; diese Eigenschaft ist, wie oben erwähnt, von Stromeyer zur hydrometallurgischen Kupfergewinnung benutzt worden. Endlich benutzt man das unterschwefligsaure Natron auch zur

Darstellung des Antimonzinnobers und zur Bereitung von Anilin- oder Aldehydgrün (Emeraldin). Das unterschwefligsaure Bleioxyd und die Kupferverbindung hat man als Bestandtheil der Zündmasse phosphorfreier Zündhölzchen anzuwenden vorgeschlagen. Die Eigenschaft des unterschwefligsauren Natrons, bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in seinem Krystallwasser zu schmelzen und nach dem Erkalten wieder zu erstarren, benutzt H. Fleck[1]) in genialer Weise zum Verschliessen der Glasröhren mit Zündmasse bei Sprengarbeiten unter Wasser.

1) Dingl. polyt. Journ. CXC p. 311.

Borsäure und Borax [1]).

§. 120.

Borsäure.

Die **Borsäure** (Boraxsäure, acide borique, *boracic acid*) BO_3 findet sich in der Natur mit Hydratwasser verbunden in dem **Sassolin** $BO_3, 3HO \left(\text{oder} \begin{matrix} \overset{'''}{B} \\ H_3 \end{matrix} \Big\} \Theta_3 \right)$ aus

Borsäure BO_3	35	56,45
Wasser $3HO$	27	43,55
	62	100,000

bestehend, ferner in folgenden Mineralien:

Boracit (borsaure Magnesia mit Chlormagnesium) [2])	mit	62,5	Proc. Borsäure
Rhodicit (borsaurer Kalk)	,,	30—45	,, ,,
Boronatrocalcit oder Tiza	,,	30—36	,, ,,
Hydroboracit	,,	47	,, ,,
Tinkal oder Borax (borsaures Natron)	,,	36,53	,, ,,
Datolith (Boro-Silicat)	,,	18	,, ,,
Botryolith (desgl.)	,,	20,35	,, ,,
Axinit (desgl.)	,,	2— 6,6	,, ,,
Turmalin (Schörl) (desgl.)	,,	2—11,8	,, ,,

1) Literatur: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 85 (daraus im Monit. scientif. 1864 p. 751); L'Italie économique en 1867; Florence 1867 p. 243 (für Statistik wichtig); P. Jervis, The mineral resources of Central Italy, London 1867 p. 28; Girardin, Leçons de chimie élémentaire; Paris 1861 Tome I p. 527; Barreswil et Girard, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tome I p. 94—118; Phil. Schwarzenberg, Die Technologie der chem. Producte, Braunschw. 1865 p. 33; Reichardt, Jahresbericht 1858 p. 226; Salvétat, ibid. 1859 p. 225; J. A. Veatch, ibid. 1860 p. 192; H. Reck, ibid. 1863 p. 352; H. Vohl, ibid. 1866 p. 246; G. Lunge, ibid. 1966 p. 247; How, ibid. 1867 p. 249.

2) Der in der Carnallitregion des Salzlagers von Stassfurt sich findende **Stassfurtit** ist eine dichte Varietät des Boracits. Die jährliche Ausbeute davon beträgt gegen 200 Ctr.

In kleiner Menge kommt die Borsäure auch in vielen Mineralwässern und im Wasser des Meerbusens von Californien vor. Der Larderellit (NH_4O, 4 BO_3 + 4 HO) und der Lagonit (Fe_2O_3, 3 BO_3 + 3 HO), die beide in geringer Menge in Toscana sich finden, haben nur mineralogisches Interesse.

Das Borsäurehydrat kommt als Sassolin in mehreren vulkanischen Gegenden, besonders auf einer der liparischen Inseln (Volcano) in Gesellschaft von Schwefel, in den heissen Quellen von Sasso bei Siena und vor Allem in einem Landstrich zwischen Volterra und Massa maritima im ehemaligen Grossherzogthum Toscana vor, in welchem an vielen Orten Wasserdämpfe aus Klüften und Spalten dem Boden entströmen. Höffer und Mascagni wiesen zuerst 1776 die Borsäure in diesen Dämpfen nach. Es bilden sich kleine Sümpfe — die Dämpfe führten die Namen *Fumacchi*, *Fumarole*, *Soffioni*, *Mofetti* und die Ausbeute dieser Lagoni wurde für Toscana eine reiche Erwerbsquelle. Die Borsäurelagunen liegen zerstreut auf einem Raume von etwa sechs Meilen im Umfange. Schon aus der Ferne sieht man Dampfsäulen emporsteigen, bald mehr, bald weniger, je nach der Jahreszeit. In der Nähe ist die Hitze sehr bemerkbar und der Anblick ein eigenthümlich ergreifender. Die geräuschvolle Thätigkeit der Naturkräfte, das Sprudeln des siedenden Wassers und der zitternde Boden erfüllen den Beschauer mit Grauen und so begreift man das Volk, wenn es in dem Wahne befangen war, es seien hier der Hölle Pforten, der Berg des Cerberus (Monte Cerboli). Nicht ohne Entsetzen zogen Wanderer vorüber, eifrig den Rosenkranz betend, denn nicht selten gingen Thiere zu Grunde, die sich verirrten und in die tiefen Quellen stürzten; selbst Menschen verloren auf diese Weise ihr Leben. Seit dem Jahre 1818 wurden künstliche Lagunen angelegt, um die Borsäure der Soffioni fabrikmässig zu gewinnen. Die ersten Lagunen entstanden am Monte Cerboli und somit war der Grund gelegt zu dem Orte, welcher später nach dem Besitzer Graf Larderel mit dem Namen Larderello benannt wurde. Später entstanden noch mehrere andere Borsäurefabriken, so zu Lustignano, am Monterotondo, zu San Federigo, Castel nuovo, Sasso, Serrazzano und Lago, von denen eine jede 8, 15, 17, 30, selbst 35 Lagunen besitzt. Es wird die natürliche Wärme der Soffioni zum Abdampfen der Borsäurelösung verwendet. Seit 1839 entwickelte sich die Borsäureindustrie mit grosser Schnelligkeit, während die Production an Borsäure

1839	nur 717,333	Kilogr. betrug, war sie
1846	1,000,000	„
1855	1,333,333	„
1857	1,633,333	„
1862	2,000,000	„

Im Augenblick (Januar 1869) produciren die Erben des Grafen

Larderel mehr als 2,250,000 Kilogr. bei 100° getrockneter Borsäure. (100 Kilogr. Borsäure kosten gegenwärtig 40—50 Fr.)

Seit 1854 ist die toscanische Borsäuregewinnung (die bis dahin monopolisirt war) in ein neues Stadium getreten, indem auf die Anregung hin von Professor Gazzeri in Florenz durch Manteri in der Fabrik von H. Durval[1]) künstliche Soffioni angelegt wurden, einfach dadurch, dass man in den borsäurehaltigen Grund einen artesischen Brunnen bohrte, um welchen herum eine Lagune angelegt wird. In der Nähe von Monte rotondo sind auf Tiefen von 50—60 Meter bereits künstliche Soffionen erbohrt, welche jährlich über 200,000 Kilogr. Borsäure liefern[2]).

Der Boden der natürlichen Lagunen ist aus Schlamm gebildet, der durch ein scheinbares Sieden ununterbrochen bewegt wird, eine Erscheinung, die von der unausgesetzten Bildung von Fumarolen herrührt. In der Regel finden sich die Mündungen der Dampfquellen an den tiefsten Stellen der Thäler; das daraus durch Abkühlung condensirte Wasser verbreitet sich dann über das umliegende Terrain und bildet daraus einen Sumpf, in welchem sich alle in den Fumarolen enthaltenen verdichtbaren Stoffe absetzen. Nach einer Untersuchung von Payen bestehen die Dämpfe der Fumarolen aus durch Abkühlung verdichtbaren und nicht verdichtbaren Stoffen. Die ersteren bestehen aus Wasser, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Ammoniak, schwefelsaurem Eisen- und Manganoxydul, Eisenoxyd, Thonerde, Salzsäure, organischer Substanz, einem ätherischen Oele von Fischgeruch, Thon, Sand und kleiner Menge von Borsäure; der nicht condensirte gasförmige Theil der Fumarolen bestand aus

Kohlensäure	57,30
Stickstoff	34,81
Sauerstoff	6,57
Schwefelwasserstoff	1,32
	100,00

Payen[3]) fand in den Fumarolen eine so äusserst geringe Menge Borsäure, dass man durch alleinige Condensation der Dämpfe die Borsäure daraus kaum würde gewinnen können. Gehen die Fumarolen aber durch ein mit Wasser angefülltes Bassin, wie es in den natürlichen und künstlichen Lagunen der Fall ist, so findet sich nach einiger Zeit in dem Wasser derselben so viel Borsäure, dass deren Fabrikation daraus ermöglicht ist. Dieses Factum sucht Payen durch die Annahme zu erklären, dass in dem zerklüfteten Gesteine, durch welches die Fumarolen in die Lagunen treten, abgelagerte Borsäure sich befinde.

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 85—87.
2) Vergl. H. Durval's Beschreibung der Borsäuregewinnung mit Hülfe von Bohrlöchern, Jahresbericht 1856 p. 79.
3) Annal. de chim. et de phys. (3) V p. 247.

Es scheint daher das zeitweilige Eindringen von Wasser in die Klüfte und Spalten nothwendig, um die daselbst abgelagerte Borsäure mit den Wasserdämpfen emporzureissen.

Den Angaben Payen's zuwider fand C. Schmidt[1]) in neuerer Zeit (1855), dass in den Fumarolen, noch ehe sie in das Wasser der Lagunen treten, Borsäure enthalten sei, dass die unmittelbar ohne Wasserzutritt verdichteten Dämpfe präformirte Borsäure neben Kohlensäure und Ammoniak in grosser, Schwefelwasserstoff in kleiner Menge enthalten. Das Fumarolenliquidum enthält ungefähr 0,1 Proc. Borsäure.

§. 121.

Bildung der natürlichen Borsäure. Dumas und mit ihm sein getreuer Nachbeter Payen stellen zur Erklärung der Bildung der vulkanischen Borsäure die Hypothese auf, dass im Innern der Erde ein Lager von Schwefelbor (BS_3) sich befinde, welches, wenn es mit dem Meerwasser in Berührung kommt, sich mit dem Wasser zu Borsäure und Schwefelwasserstoff umsetze:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Schwefelbor} & BS_3 \\ \text{Wasser} & 3\,HO\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l}\text{Borsäure } BO_3 \\ \text{Schwefelwasserstoff } 3\,HS\end{array}\right.$$

Allerdings ist eine Schwefelwasserstoffentwickelung in den Lagunen stets zu bemerken, welche aber wahrscheinlich nur in einem zufälligen Zusammenhange mit der Borsäure steht. Durch die bei dieser Zersetzung entstandene Wärme soll sich ausserdem durch Zersetzen des Chlormagnesiums des Meerwassers Salzsäure und Magnesia, durch die Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Körper kohlensaures Ammoniak erzeugt haben. Die bei dieser Reaction entstandene abgelagerte Borsäure wird durch Wasserdämpfe getroffen und mit diesen fortgerissen und auf die Oberfläche der Erde gebracht[2]). Bolley[3]) erklärt die Bildung der Borsäure und des Sassolins aus dem Verhalten des Borax zu Salmiak, da sich ebenso wie der Borax, auch der Boracit, Datolith, Turmalin und Axinit verhält. In vulkanischen Gegenden ist bekanntlich das Vorkommen des Salmiaks etwas sehr Gewöhnliches; es bedarf daher nur zur Borsäurebildung des gleichzeitigen Vorkommens eines solchen Minerals. Bei überschüssigem Salmiak wird nämlich der Borax vollständig in Chlornatrium und Borsäure zerlegt, wahrscheinlich geschieht dasselbe auch bei andern Borsäureverbindungen. Die Hypothese Bolley's nimmt zur Erklärung der Bildung der vulkanischen

1) Jahresbericht 1856 p. 78.

2) Vergl. dagegen G. Bischof, Lehrbuch der chem. u. physikal. Geologie, 2. Aufl. 1867 Bd. II p. 269.

3) Annal. der Chemie u. Pharm. LXVIII p. 122.

Borsäure den Salmiak, ebenfalls ein vulkanisches Produkt, zu Hülfe, welches indessen, andern Beobachtungen zufolge, nicht vor der Borsäure schon da war, sondern sich gleichzeitig mit derselben bildete. Nach einer zuerst im Jahre 1851 von mir ausgesprochenen Ansicht, die später durch Becchi in Florenz angenommen wurde, befindet sich im Erdinnern Borstickstoff (BN), welcher ebenso wie der von Wöhler künstlich dargestellte durch heisse Wasserdämpfe in Borsäure und Ammoniak zerlegt wird:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Borstickstoff} & BN \\ \text{Wasserdämpfe} & 3HO\end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{ll}\text{Borsäure} & BO_3 \\ \text{Ammoniak} & NH_3\end{array}\right.$$

Auch Warington[1]) leitet die Entstehung der Borsäure und des Ammoniaks in Vulkanen aus der Zersetzung von Borstickstoff durch Wasserdämpfe ab und will an der Borsäure und dem Salmiak von der liparischen Insel Volcano noch unzersetzten Borstickstoff gefunden haben. Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch durch die Zerlegung borsäurehaltiger Gesteine durch Salzsäure oder Schwefelsäure oder auch durch überhitzte Wasserdämpfe in vulkanischen Gegenden sich Borsäure bilden kann. G. Bischof ist der Ansicht, dass die Borsäure in den Suffioni von Toscana und auf Volcano von der Zersetzung borsaurer Salze in der Tiefe herrühre, und glaubt, dass die Turmaline die hauptsächlichsten primären borsäurehaltigen Mineralien seien. Auch Becchi neigt sich neuerdings dieser Ansicht zu, da directe Versuche ihm gelehrt haben, dass ein Strom überhitzten Dampfes über rothglühendes Kalkborat geleitet, reichlich Borsäure mit sich fortführt. In den Serpentinen und Kalkgesteinen, die in der Nähe der Soffioni sich finden, hat C. Schmidt allerdings Borsäure nachgewiesen. Das gleichzeitig auftretende Ammoniak scheint ein Zersetzungsprodukt stickstoffhaltiger organischer Körper zu sein, die in den Gebirgen Toscana's sich finden. Bei Travale gaben vier Soffioni innerhalb 24 Stunden 150 Kil. Borsäure und 1500 Kil. (= 30 Ctr.) schwefelsaures Ammoniak!

§. 122.

Gewinnung der Borsäure. Um die Borsäure zu gewinnen, legt man über den Zerklüftungen, aus welchen sich die Fumarolen entwickeln, mehrere gemauerte Bassins über einander an, in welche so viel als möglich Suffioni münden. Das oberste Bassin ist mit reinem Wasser angefüllt, aus diesem strömt es in die tieferstehenden, bis dasselbe mit Borsäure gesättigt ist. Das Wasser bleibt 24 Stunden lang in jedem Bassin; das Wasser derselben wird durch die zuweilen sich heftig entwickelnden Suffioni heftig bewegt. Nachdem die Borsäurelösung alle Bas-

1) Chemic. Gazette 1854, p. 419; Journ. f. prakt. Chem. LXIV p. 438.

sins (künstliche Lagunen) durchlaufen hat, lässt man sie in grosse Cisternen fliessen, in welchen sich die Unreinigkeiten (Gyps, Thon u. s. w.) absetzen. Aus dieser Cisterne fliesst die Lösung in die Abdampfpfannen. Zum Abdampfen der Borsäurelösung benutzt man die Wärme derjenigen Suffioni, welche wegen ungünstiger Lage sich nicht zur Anlegung von Lagunen eignen. Man umgiebt die Dampfquellen mit einem hölzernen Kamin und leitet sie in gemauerten unterirdischen Kanälen unter die Abdampfbatterien. In den Pfannen setzen sich noch verschiedene Unreinigkeiten, namentlich Gyps ab. In neuerer Zeit wendet man zum Abdampfen anstatt der Pfannen folgende Vorrichtung (Fig. 60) an, deren wesentlicher Theil eine 85 Meter lange und 2 Meter breite und geneigte Bleibahn mit 25 Centimeter hoch aufgebogenen Rändern ist. Diese Bahn ist zwischen dem Klärbassin und dem Laugensammelbehälter angebracht. Sie ist, wie die Zeichnung erkennen lässt, wellenförmig. Indem die abzudampfende Borsäurelösung in einem dünnen Bad von oben nach unten fliesst, wird sie durch die Wärme der Suffionen theilweise verdampft. Sobald die Lösung ein spec. Gewicht von 1,070 — 1,08 bei 80° zeigt, bringt man sie in hölzerne, mit Blei ausgefütterte Krystallisirgefässe, in welchen sich die Borsäure krystallinisch absetzt; man lässt in Körben die Mutterlauge abtropfen und trocknet sie in einem Trockenofen, der ebenfalls durch die Wärme der Suffioni geheizt wird.

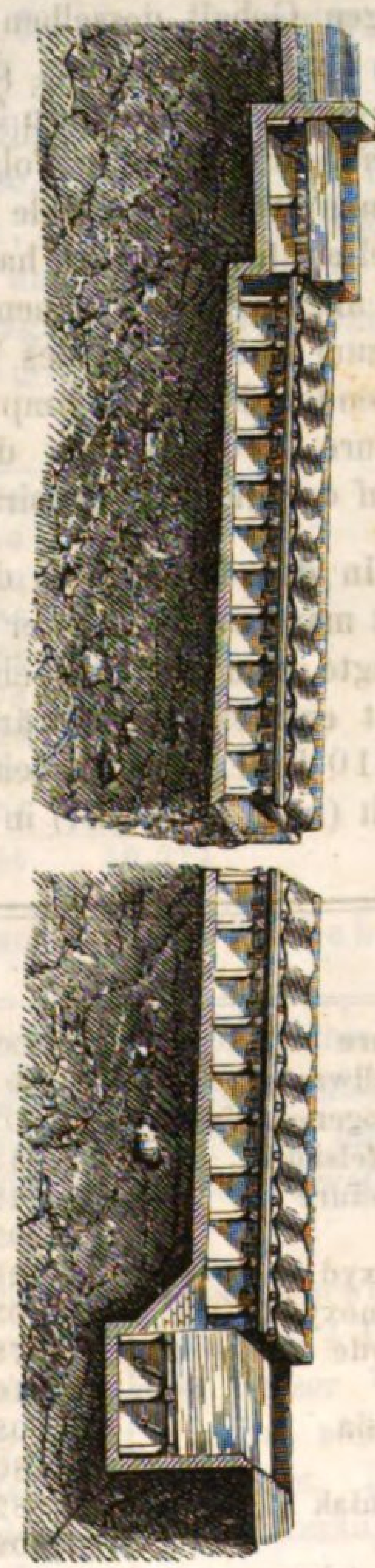


Fig. 60.

Auf vorstehende Weise wird im Allgemeinen in Toscana die Borsäure gewonnen. Es lassen sich aber nicht alle Borsäure führenden Terrains nach dem gewöhnlichen Verfahren ausbeuten; man hat deshalb zur Gewinnung der Borsäure aus dem Wasser des Monterotondo-Sees mit vollständigem Erfolge ein neues Verfahren eingeführt. Dieser See ist circa $7^1/_2$ Hektaren gross, sein Wasser ist warm, schwefelwasserstoffhaltig und enthält Borsäure, die schwefelsauren Salze von Ammoniak, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Thonerde, eine gefärbte

organische Substanz und Spuren von Chlor. Der Borsäuregehalt dieses Wassers betrug ursprünglich nur etwa $^1/_{2000}$ und wegen dieses geringen Gehaltes wurde dasselbe nicht zur Borsäuregewinnung benutzt. Das den See umgebende Terrain lässt hier und da schwache Dampfströme hervortreten, die, wenn sie in gewöhnlicher Weise benutzt worden wären, keine erhebliche Menge von Borsäure gegeben haben würden; das Abdampfen des Wassers mittelst Brennmaterial war aber bei dem geringen Gehalt desselben nicht statthaft. Der See wurde daher mit einem Graben umgeben, der das Quellwasser, welches sonst in den See floss, sowie den grössern Theil des sonst in den See fliessenden Regenwassers, auffängt. In Folge dieser Einrichtung enthält das Wasser des Sees nun etwa 2 pro Mille Borsäure, also in gleichem Gewichte 4 mal so viel als früher. Man hat ferner Bohrlöcher, im Mittel von 45 Metern Tiefe angelegt, aus denen reichlich heisse Dämpfe ausströmen, welche man zum Abdampfen des Wassers benutzt. Die den Bohrlöchern entströmenden heissen Dämpfe enthalten ziemlich beträchtliche Mengen Borsäure, welche man durch eine partielle Condensation gewinnt, worauf der nicht condensirte Dampf zum Heizen der Kessel dient.

In dem Grade, als der Verbrauch der Borsäure zugenommen hat, macht man bezüglich ihrer Reinheit immer grössere Ansprüche. Früher begnügte man sich mit einer Säure, welche 70—80 Proc. Borsäurehydrat enthielt, gegenwärtig will man nur gereinigte Säure, die höchstens 10 Proc. Unreinigkeiten enthält. Die rohe toscanische Borsäure enthält (nach H. Vohl) in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Borsäure	45,1996	47,6320	48,2357	45,2487	48,1314
Krystallwasser	34,8916	35,6983	37,2127	34,9010	38,0610
Angezogenes Wasser	4,5019	2,5860	1,0237	4,4990	1,5240
Schwefelsäure	9,6135	7,9096	8,4423	9,5833	7,8161
Kieselsäure	0,8121	1,2840	0,6000	0,2134	0,0861
Sand	0,2991	0,5000	0,1000	0,7722	0,4154
Eisenoxyd	0,1266	0,1631	0,0920	0,1030	0,0431
Manganoxydul	0,0031	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Thonerde	0,5786	0,0802	0,0504	0,1359	0,1736
Kalk	0,0109	0,3055	0,5178	Spuren	Spuren
Magnesia	0,6080	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Kali	0,1801	0,2551	0,5178	0,6140	0,4134
Ammoniak	2,9891	3,5165	3,5169	3,7659	3,0890
Natron	7,0029	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Chlornatrium	0,1012	0,0595	0,0401	0,1671	0,0321
Organische Substanzen und Verlust	0,0918	0,0101	0,0101	—	0,0449
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Man reinigt die rohe Borsäure durch Umkrystallisiren und Behandeln der Lösung mit Thierkohle. Clouet schlägt vor, die rohe Borsäure behufs ihrer Reinigung mit 4 Proc. gewöhnlicher Salpetersäure zu vermischen, die Masse einige Stunden lang liegen zu lassen und sie dann in einem Ofen zu erhitzen. Durch diese Behandlung werden sowohl die organischen Stoffe als auch die Ammoniaksalze, welche in der rohen Borsäure enthalten sind, zerstört und verflüchtigt, und man erhält aus derselben einen viel reineren Borax als bei der Anwendung der rohen Säure.

Die Mutterlauge nach dem Herauskrystallisiren des grössten Theils der Borsäure hat folgende Eigenschaften; Spec. Gewicht bei 18° C. = 1,098 — 1,1046. Sie ist klar, hellgelblich, entwickelt beim stärkern Eindampfen Ammoniak, dann Schwefelsäure und hinterlässt beim Rothglühen eine geschmolzene, graue, sauer reagirende Masse. Ihre Zusammensetzung in 100 Th. war nach C. Schmidt:

	a.	b.
Schwefelsaures Ammoniak	5,328	9,667
Schwefelsaure Magnesia	4,116	1,843
Schwefelsaurer Kalk	0,160	0,102
Schwefelsaures Kali	1,086	0,419
Schwefelsaures Natron	0,266	0,515
Salmiak	0,178	0,109
Ammoniak	0,159	0,614
Eisenoxyd und Thonerde	0,019	0,011
Borsäure	1,754	3,093
Wasserfreie Salze	13,066	16,373

a war von Abich im Jahre 1850 mitgebracht, *b* von C. Schmidt im Juni 1855 geschöpft worden.

Der dunkelgraue Lagunenschlamm besteht aus Gyps, unterschwefligsauren und schwefelsauren Salzen der Magnesia, des Ammoniaks und geringen Mengen Kali und Natron, etwas Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak und dolomitischem Kalkthon, durch Schwefeleisen gefärbt.

Ehedem, als die Borsäure nur mehr pharmaceutische Verwendung fand, bereitete man die Borsäure, indem man 1 Th. Borax in 4 Th. siedendem Wasser löste und $^1/_3$ Th. Schwefelsäure oder besser $^1/_2$ Th. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. zusetzte Die Säure scheidet sich dabei beim Erkalten ab und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Die aus den Stassfurter Boraciten durch Zersetzen derselben mit Salzsäure dargestellte Borsäure ist quantitativ unbedeutend.

§. 123.

Eigenschaften und Verwendung der Borsäure.

Die gereinigte krystallisirte Borsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, verliert bis über 100° erhitzt die Hälfte ihres Krystallwassers, ohne zu schmelzen, während die andere Hälfte erst in der Glühhitze und Schmelzen und starkem Aufblähen ausgetrieben werden kann. Nach dem Erkalten erscheint die wasserfreie Säure als ein durchsichtiges, hartes, sprödes Glas von 1,83 spec. Gewichte.

1 Th. der krystallisirten Borsäure löst sich in	25,66	Th.	Wasser	von		19°
1 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	14,88	,,	,,	,,		25°
1 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	12,66	,,	,,	,,		37,5°
1 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	10,16	,,	,,	,,		50°
1 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	6,12	,,	,,	,,		62,5°
1 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	4,73	,,	,,	,,		75°
1 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	3,55	,,	,,	,,		87,5°
1 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	2,97	,,	,,	,,		100°

Eine bei 8° gesättigte Lösung hat ein spec. Gewicht von 1,014. Die Borsäure ist eine feuerbeständige Säure und treibt, mit schwefelsauren Salzen erhitzt, aus letzteren die Schwefelsäure aus. Mit Wasser- und Alkoholdämpfen verflüchtigt sie sich. Sie ertheilt der Alkoholflamme eine grüne Färbung.

Die Borsäure wird zur Fabrikation des Borax, zum Glasiren gewisser Porcellanarten und in wässriger Lösung mit Schwefelsäure vermischt zum Tränken der Dochte bei der Stearinkerzenfabrikation verwendet. Ausserdem dient sie zum Färben des Goldes, zum Aetzen von Eisen und Stahl zu decorativen Zwecken, zur Darstellung von Flintglas, künstlichen Edelsteinen. Seit dem Jahre 1859 dient die Borsäure auch bei der Darstellung gewisser grüner Chromfarben. Mit Natronsalpeter geschmolzen hat man sie zur Darstellung von Salpetersäure (neben Borax) in Vorschlag gebracht. Man hat ferner nicht ohne Erfolg versucht, sie bei der Wöhler'schen Methode der Phosphordarstellung anstatt der Kieselerde anzuwenden. Auch in der Sodafabrikation (p. 274) ist sie in Anwendung gebracht worden. Ohne Widerrede wird die Borsäure in der Zukunft noch manche wichtige Anwendung finden!

§. 124.

Der Borax.

Der Borax oder das borsaure Natron (borate de soude, *borate of soda*) enthält im wasserfreien Zustande $NaO, 2BO_3$ und besteht in 100 Theilen aus

Borsäure	$2\,BO_3$	69,8	69,05
Natron	NaO	31	30,95
		100,8	100,00

er findet sich fertig gebildet in der Natur in einigen alpinischen Seen in den Schneegebirgen von Indien, China, Persien, auf Ceylon und in Südamerika, namentlich in dem See Teschu-Lumbu in Gross-Thibet, welcher fünfzehn Tagereisen von dem Orte gleiches Namens liegt und eine unerschöpfliche Quelle von Borax liefert. Der durch freiwillige Verdunstung durch die Sonnenwärme aus dem Wasser der Boraxseen herauskrystallisirte Borax wurde früher in grosser Menge unter dem Tinkal, Tinkana, Swaga oder Pounxa in Europa eingeführt. Er erschien in kleinen sechsseitigen, mehr oder minder abgeplatteten, wohl ausgebildeten Krystallen, die bisweilen farblos, bald aber auch gelblich oder grünlich waren und auf der Oberfläche immer eine erdige Rinde zeigten, die sich fettig anfühlte und seifenähnlich roch. Die Raffinirung des rohen Borax geschah in Venedig, welches lange Zeit ausschliesslich im Besitz des Geheimnisses der Raffinationsmethode war, und später in Holland. Am Boraxsee oder *Clear Lake* in Californien (50 deutsche Meilen nördlich von San-Francisco) wird der Schlamm aus dem See durch Baggern gewonnen, an der Sonne getrocknet und dann ausgelaugt. Die Boraxfabrikation am *Clear lake* liefert gegenwärtig täglich 40—50 Centner.

Die Reinigung des Tinkal lässt sich auf verschiedene Weise ausführen. Nach der älteren Methode bringt man ihn in gepulvertem Zustande auf einen Spitzbeutel und wäscht ihn mit einer Lösung von Natron, welche 5 Proc. davon enthält, so lange, als die Flüssigkeit noch gefärbt hindurchläuft; durch dieses Auswaschen wird der Borax von der anhängenden Fettsubstanz befreit, welche mit der Soda zu einer im Wasser leicht löslichen Seife zusammentritt. Nachdem der Borax gut abgetropft ist, löst man ihn in siedendem Wasser und giebt auf 100 Th. des zu raffinirenden Salzes 12 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron zu und filtrirt dann die Lösung. Nach dem Filtriren wird die Lösung durch Abdampfen bis auf 18—20° R. gebracht und in hölzernen, mit Blei ausgefütterten Gefässen krystallisiren gelassen. Damit keine Krystallkrusten, sondern einzelne, wohl ausgebildete Krystalle sich bilden, ist es nothwendig, dass die Flüssigkeit sehr langsam sich abkühle.

Nach einem andern Verfahren reinigt man den Tinkal auf folgende Art: Man übergiesst denselben mit einer kleinen Menge kalten Wassers und setzt nach und nach unter Umrühren 1 Proc. Kalkhydrat hinzu. Nach einiger Zeit wird siedendes Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit durchgeseiht. Es bleibt hierbei die Fettsubstanz, welche den Tinkal verunreinigte, als unlösliche Kalkseife zurück. Zu der Flüssigkeit setzt man 2 Procent Chlorcalcium, seiht wieder durch, dampft die Flüssigkeit ab und lässt krystallisiren.

Clouet zertheilt den Tinkal, um ihn zu reinigen, zu Pulver, mischt ihn mit 10 Procent salpetersaurem Natron und calcinirt die Mischung bei mässigem Feuer in einer gusseisernen Pfanne, wobei die Fettsubstanzen zerstört werden. Man löst die calcinirte Masse nachher in Wasser auf und trennt die Lösung von der zurückgebliebenen Kohle, worauf man aus ihr durch Abdampfen und Krystallisiren ohne Weiteres rohen Borax erhält. Will man ein borsaures Doppelsalz von Natron und Kali haben, wie es sich für die Fabrikation von Krystallglas und Email eignet, so glüht man 100 Th. Tinkal und 50 Th. Kalisalpeter zusammen, löst nachher in Wasser auf und lässt die Lösung nach dem gehörigen Concentriren krystallisiren.

§. 125.

α) Borax aus Borsäure.

Seit dem Jahre 1818 begann in Frankreich die Fabrikation von Borax mittelst toscanischer Borsäure und kohlensaurem Natron durch Payen und Cartier, wodurch sich der Preis des Borax um 3/4 erniedrigte. Dieses Verfahren ist gegenwärtig fast das allein übliche. Je nach dem Wassergehalte des krystallisirten Borax und seiner Krystallform unterscheidet man 1) den gewöhnlichen (natürlichen oder künstlichen) oder prismatischen Borax, 2) den octaëdrischen Borax, welcher nur die Hälfte des Krystallwassers des prismatischen Borax enthält.

Der prismatische Borax besteht aus

Borsäure	$2\,BO_3$	69,8	36,6
Natron	NaO	31	16,2
Krystallwasser	$10\,HO$	90	47,2
		190,8	100,0

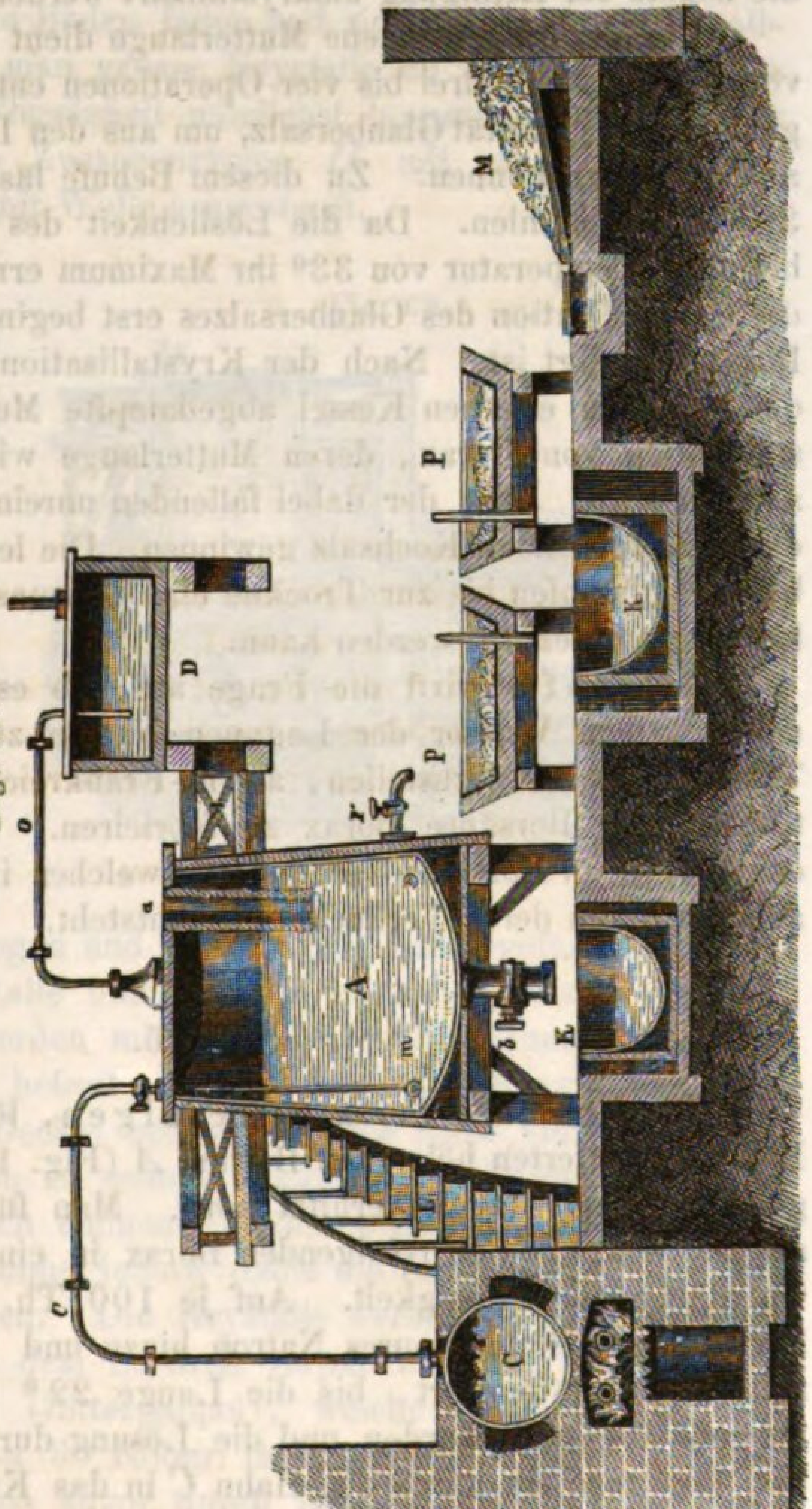
Der octaëdrische Borax aus

Borsäure	$2\,BO_3$	69,8	69,36
Natron	NaO	31	
Krystallwasser	$5\,HO$	45	30,64
		145,8	100,00

Die Fabrikation des prismatischen Borax geschieht nach Payen auf folgende Weise: Man löst in einem grossen, mit Bleiblech ausgefütterten hölzernen Bottich *A* (Fig. 61), der durch Wasserdämpfe erwärmt werden kann, 26 Ctr. krystallisirtes kohlensaures Natron in etwa 1500 Litern Wasser und erhitzt bis zum Sieden. Der Dampfkessel *C* dient zur Bildung der Wasserdämpfe, die durch das Dampfrohr *c* in den Bottich geleitet werden und bei *m* in die Flüssigkeit ausströmen. Durch die Hähne *b* und *r* wird die Flüssigkeit aus *A* abgelassen. Durch das weite Rohr *a*, das durch einen Deckel genau

verschlossen werden kann, trägt man die aufzulösenden Substanzen ein. Nachdem die Lösung des kohlensauren Natrons vor sich gegangen und die Flüssigkeit siedet, wird die Borsäure in Quantitäten von 8 — 10 Pfd. eingetragen. Neben der Kohlensäure entwickeln sich auch kleine Mengen von kohlensaurem Ammoniak, welche durch das in dem Deckel des Apparates *A* befindliche Ableitungsrohr *o* in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure gelangen, von welcher das Ammoniak zurückgehalten wird. Zur Sättigung der erwähnten 26 Ctr. Soda hat man gegen 24 Centner roher Borsäure nothwendig.

Fig. 61.



Die siedend gesättigte Lösung zeigt 21 — 22° B. und hat eine Temperatur von 104°. Wäre sie dichter, so setzt man etwas Wasser hinzu; zeigte sie sich dagegen zu verdünnt, so löst man eine kleine Menge von rohem Borax in ihr auf, um sie bis auf 21° B. zu bringen. Die Lösung bleibt in dem Bottich *A* eine Nacht hindurch ruhig stehen, damit sich alle unlöslichen Substanzen daraus abscheiden. Die geklärte Lauge gelangt dann durch den Hahn *r* in die Krystallisirgefässe *PP*, der abgeschiedene Schlamm durch *b* in das untergesetzte Gefäss *K*. Die Krystallisirgefässe sind aus Holz und mit Bleiblech ausgefüttert. Nach 2 — 3 Tagen ist die Krystallisation beendigt. Die

Mutterlauge wird aus allen Krystallisirbottichen in das Gefäss *H* gelassen. Die Krystalle kommen zum Abtropfen auf die geneigte Ebene *M*. Der so erhaltene Borax erscheint in kleinen zerbröckelten Krystallen, die behufs der Reiniguug umkrystallisirt werden müssen.

Die hierbei gewonnene Mutterlauge dient zum Lösen neuer Mengen von Soda. Nach drei bis vier Operationen enthält die Mutterlauge eine genügende Quantität Glaubersalz, um aus den Laugen sich krystallinisch abscheiden zu können. Zu diesem Behufe lässt man die Lauge bis auf 30^0 sich abkühlen. Da die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser bei einer Temperatur von 33^0 ihr Maximum erreicht, so ist es klar, dass die Krystallisation des Glaubersalzes erst beginnen kann, sobald die des Borax beendigt ist. Nach der Krystallisation des Glaubersalzes, giebt die in einem eisernen Kessel abgedampfte Mutterlauge noch eine Krystallisation von Borax, deren Mutterlauge wieder auf Glaubersalz verarbeitet wird. Aus der dabei fallenden unreinen Mutterlauge lässt sich durch Soggen noch Kochsalz gewinnen. Die letzten Mutterlaugen geben beim Eindampfen bis zur Trockne eine Salzmasse, die in der Glasfabrikation noch benutzt werden kann.

Bischof[1]) wirft die Frage auf, ob es nicht vortheilhafter sein möchte, dem Wasser der Lagunen Natron zuzusetzen und sogleich in Toscana Borax darzustellen, als in Frankreich und Liverpool aus der toscanischen Borsäure Borax zu fabriciren. Es würde auch dadurch der Verlust an Borsäure vermindert, welcher in Larderel's Fabrikanlagen durch deren Verflüchtigung entsteht.

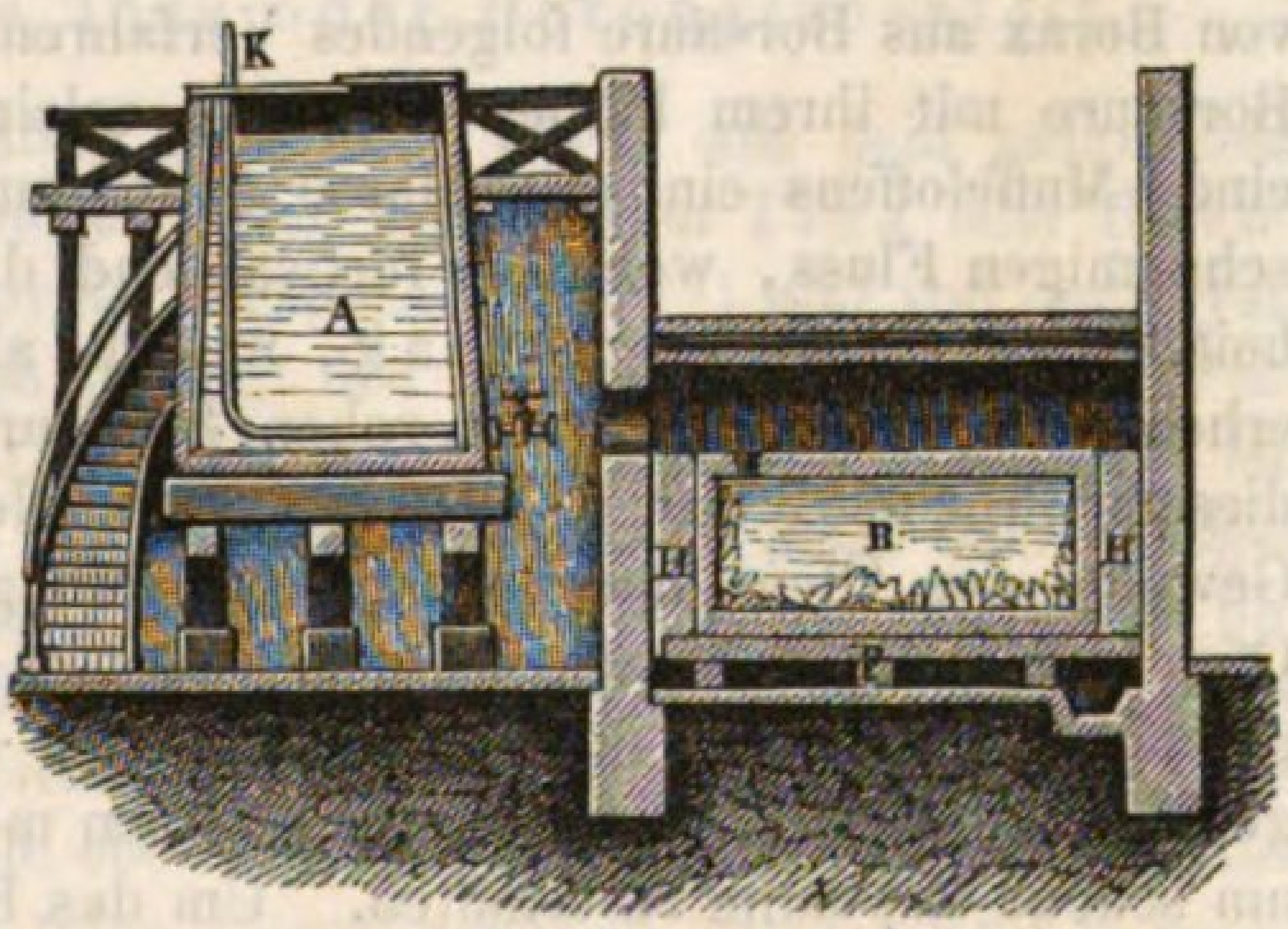
§. 126.

Um den rohen Borax zu reinigen, löst man ihn in dem mit Blei ausgefütterten hölzernen Bottich *A* (Fig. 162), welcher durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzt wird. Man füllt den Bottich mit Wasser und hängt den zu reinigenden Borax in einem Drahtsiebe unter die Oberfläche der Flüssigkeit. Auf je 100 Th. Borax setzt man 5 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu und fährt mit dem Auflösen neuer Quantitäten fort, bis die Lauge 22^0 B. zeigt. Nachdem die Dämpfe abgestellt wurden und die Lösung durch Absetzen sich geklärt hat, lässt man sie durch den Hahn *C* in das Kühlschiff *B* fliessen. Um jeden Verlust an Lauge zu verhüten, besteht der Boden unter *B* aus wasserdichtem Cement und ist geneigt, damit die etwa verschüttete Lauge in einen Kanal abfliesse. Die Krystallisirgefässe bestehen aus starkem Holz und enthalten im Innern ein Bleigefäss; sie werden mit der Lauge bis auf einen Zoll vom Rande angefüllt und mit einem mit

1) Bischof, Lehrb. d. chem. u. physik. Geologie, Bd. I p. 682.

Bleiblech überzogenen Holzdeckel dicht verschlossen. Beim Erkalten entsteht nun durch Verdichtung der Wasserdämpfe auf der Oberfläche der Lauge eine geringe Wasserschicht, wodurch der Entstehung kleiner Krystalle auf der Oberfläche vorgebeugt wird. Geschähe dies nicht, so würden diese Krystalle zu Boden fallen und sich daselbst zu Krystallkrusten vereinigen. Da man grosse Krystalle zu erhalten sucht, so muss die Abkühlung der Flüssigkeit möglichst langsam geschehen. Zu diesem Zwecke sind die Zwischenräume *H* mit einem schlechten Wärmeleiter, gewöhnlich mit Wolle ausgestopft.

Fig. 62.



Die Krystallisation erfordert je nach der Temperatur der äussern Luft 16—28 Tage. Nach dieser Zeit hat die Lauge immer noch eine Temperatur von 27 — 28° C. Wollte man die Flüssigkeit noch weiter sich abkühlen lassen, so würden auch fremde Substanzen mit dem Borax sich abscheiden. Die Mutterlauge wird dann mit Hülfe eines Hebers möglichst schnell von den Krystallen abgezogen und in flache Krystallisirgefässe gegeben, wo sich noch kleine Krystalle bilden. Die in dem Gefäss *B* erzielten grossen Boraxkrystalle werden mit Hülfe eines Schwammes von der anhängenden Mutterlauge befreit; darauf wird das Krystallisirgefäss schnell wieder mit dem Deckel bedeckt. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würden die Krystalle zu schnell abkühlen und Sprünge und Zerklüftungen erhalten. Nach einigen Stunden bricht man die Krystalle aus dem Gefässe heraus, ohne jedoch dabei die Krystalle und das Blei der Gefässe zu beschädigen. Die Krystalle werden auf hölzernen Tafeln getrocknet und nach dem Sortiren verpackt. Man bringt sie in Kisten von weissem Holz (Zitterpappel), welche mit blauem Papier ausgefüttert sind und etwa 60 Kilogr. fassen, in den Handel. Früher pflegte man den Krystallen zuvor durch Rütteln in Sieben die abgestumpften Kanten und Ecken, und das weisse Pulver, womit der raffinirte Tinkal in Folge des Transportes überzogen war, zu geben, da die Consumenten darin Kennzeichen einer guten Qualität zu sehen glaubten. Gegenwärtig ist dieses Vorurtheil besiegt.

In Frankreich hat man versucht, mit der Fabrikation von rauchender Schwefelsäure die von Borax zu verbinden. Zu diesem Zwecke destillirt man ein Gemenge von calcinirtem Glaubersalz und Borsäure

und verarbeitet den in der Retorte bleibenden Rückstand von Borax durch Auflösen und Krystallisirenlassen. Auch neben der Fabrikation von Salpetersäure (aus Borsäure und Natronsalpeter) hat man Borax darzustellen begonnen.

Nach der Methode von Köhnke wendet man zur Neutralisation der Borsäure nicht kohlensaures, sondern ätzendes Natron an und lässt den Borax aus einer sehr alkalischen Lösung krystallisiren.

§. 127.

In den englischen Fabriken wendet man bei der Darstellung von Borax aus Borsäure folgendes Verfahren an: Man schmilzt die rohe Borsäure mit ihrem halben Gewichte calcinirter Soda auf dem Herde eines Muffelofens ein; die Masse frittet zunächst und geräth dann in schaumigen Fluss, wobei sie fortwährend durch Rührkrücken umgearbeitet wird. Das Ammoniak, welches als schwefelsaures Salz einen erheblichen Bestandtheil der rohen Borsäure ausmacht, entweicht bei diesem Processe, mit Kohlensäure verbunden, durch eine Oeffnung im Gewölbe des Ofens nach einer Verdichtungskammer. Die aus dem Ofen kommende Schmelze wird in eisernen Kesseln in der Wärme ausgelaugt, die Lösung durch Absetzen von den suspendirten Theilchen geklärt, und dann in kleineren Gefässen möglichst langsam abgekühlt, um schöne Krystalle zu erhalten. Um das Eisen zu entfernen, welches bei Anwendung von eisernen Gefässen und Geräthschaften, und überhaupt bei jeder Flammofenoperation unvermeidlich in die Masse übergeht, wendet man einen Kunstgriff an. Es ist zwar nicht in Lösung, da diese immer alkalisch bleibt, sondern in Form von Eisenoxydhydrat, welches aber bei seiner grossen Voluminosität, trotz seines unbedeutenden Gewichtes, die ganze Flüssigkeit mehr oder weniger mit Flocken erfüllt, welche eben wegen ihrer grossen Leichtigkeit und voluminösen Beschaffenheit sich auch bei längerer Ruhe nicht absetzen; gar zu lange darf man ohnehin nicht damit warten, weil die Lösung noch möglichst heiss in die Krystallirgefässe kommen muss. Die schwimmenden Flocken von Eisenoxydhydrat finden sich dann in den Krystallen als rothe Punkte und Flecken vor, und machen sie unverkäuflich. Der Kunstgriff zu ihrer Entfernung ist nun folgender: Man versetzt die heisse Boraxlösung auf je 2 Tonnen (40 Centner) Borax mit einem Pfunde Sodarückstand. Das in diesem enthaltene Schwefelcalcium setzt sich mit dem Eisenoxyd in Schwefeleisen und Kalk um, und der letztere entzieht einer entsprechenden Menge Borax die Borsäure, um unlöslichen borsauren Kalk zu bilden. Das Schwefeleisen an sich ist zwar fast ebenso voluminös wie das Eisenoxydhydrat, und würde ebenfalls in der Lösung suspendirt bleiben; aber im Momente seiner Entstehung wird es von dem gleichzeitig entstehenden borsauren Kalke umhüllt und

von diesem, als einem schweren, körnigen Niederschlage, mit zu Boden gerissen, so dass eine ganz klare und eisenfreie Flüssigkeit zurückbleibt. Die geringe Menge caustisches Natron, welche dabei gebildet wird, ist ohne allen Schaden. Die in den Niederschlag übergehende Borsäure bildet nur etwa $^1/_{20}$ Procent der vorhandenen; aber auch diese unbedeutende Menge braucht man nicht einmal verloren zu geben, sondern kann sie aus dem Sediment durch Behandlung desselben mit Salzsäure wiedergewinnen.

§. 128.

β) Borsäure aus Tiza oder Boronatrocalcit.

Seit einigen Jahren stellt man auch Borax aus dem natürlichen Kalk-Natron-Borat dar, welches unter dem Namen Tiza oder Boronatrocalcit aus der Provinz Tarapaca in Peru [1]) und von der Westküste Afrika's nach Europa gelangt und nach Wöhler nach der Formel $NaO, 2 BO_3 + 2 (CaO, 2 BO_3) + 18 HO$ zusammengesetzt ist. In dem Zustande, wie es im Handel sich findet, ist es mehr oder weniger durch Gyps, Kochsalz u. dgl. verunreinigt. Die Verunreinigungen finden sich zwar hauptsächlich (vielleicht ausschliesslich) als äussere Kruste der Knollen, in welchen das Mineral vorkommt, aber für technische Zwecke muss man sie eben immer mit in den Kauf nehmen, und selbst das den Kern bildende reine Mineral wechselt, wie Lunge [2]) nachgewiesen hat, sehr in seinem Gehalt an Borsäure. Manche Proben zeigen nahe an 50 Procent Borsäure; die Mehrzahl bewegt sich zwischen 35 und 45 Procent, manche aber gehen noch darunter, selbst bis 12 Procent, herab. Diese Unsicherheit über den wirklichen Werth des Materiales, bei gleich bleibendem äusseren Ansehen, macht es einigermaassen erklärlich, warum die Verwendung dieser neuen Borsäurequelle, welche vor einigen Jahren grosse Aufmerksamkeit auf sich gezogen hatten, wieder in den Hintergrund getreten ist; mehrere Fabrikanten hatten grosse Verluste dadurch erlitten, und man war auf zufällig ankommende Schiffsladungen angewiesen.

Abgesehen von den Schwierigkeiten der kaufmännischen Beziehung muss man das Zurücktreten des Boronatrocalcits vielleicht auch der unzweckmässigen Art zuschreiben, in welcher seine Verwendung praktisch versucht wurde, wenigstens nach dem, was darüber in die Oeffentlichkeit gekommen ist und was wesentlich aus englischen Patentbeschreibungen

1) Die Gewinnung der Tiza in Peru hat H. Reck beschrieben. Vergl. Jahresbericht 1863 p. 352.

2) Jahresbericht 1866 p. 251. — Frühere Analysen der Tiza finden sich aufgeführt im Jahresbericht 1859 p. 238; 1862 p. 320.

besteht. Diese schreiben z. B. Behandlung mit Schwefelsäure oder mit Soda vor; mit beiden erhält man aber keine vollkommene Aufschliessung. Bei Anwendung von Schwefelsäure wirkt der entstehende Gyps zu sehr hindernd auf die weitere Einwirkung der Säure, um eine vollständige Aufschliessung zu gestatten, und setzt sich auch nicht schnell genug aus der Lösung ab, welche man sehr heiss halten muss, damit die Borsäure nicht zu früh herauskrystallisirt. Was die Soda betrifft, so scheint ihre Verwandtschaft zur Borsäure der des Kalkes überhaupt gar nicht voranzustehen. Ebenso wenig Vortheil dürfte man von dem Schmelzen des Minerals mit Soda im Flammenofen haben, welches ein anderes Patent vorschreibt; oder von der Behandlung desselben mit schwefelsaurem Ammoniak etc.

Nach vielfachen Versuchen, um ein einfacheres und wirksameres Verfahren zur Zersetzung der Tiza aufzufinden, ist Lunge[1]) bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure stehen geblieben. Das reine Mineral, d. h. der faserige, von der harten Kruste befreite Kern der Knollen löst sich ohne Rückstand in verdünnter Salzsäure, schon in der Kälte bei längerem Stehen und Umrühren und sehr schnell bei mässiger Erwärmung; dies zeigt schon, dass man eine vollständige Aufschliessung auf diesem Wege auch im Grossen erwarten darf. Das gebildete Chlorcalcium und Chlornatrium bleiben natürlich in Lösung und hindern den Angriff der Säure durchaus nicht. Bei Verarbeitung des Minerals in seinem natürlichen Zustande bleibt zwar ein bedeutender, meist aus Gyps bestehender Rückstand; dieser Gyps indessen, welcher nur mechanisch beigemengt ist, hindert die Einwirkung der Salzsäure auf den borsauren Kalk in keiner Weise. Aber es ist überhaupt unbedingt anzuempfehlen, den unlöslichen Rückstand schon vorher durch Schlämmen des gemahlenen Materials zu entfernen, was sich sehr leicht und vollständig ausführen lässt, weil die Fasern des reinen Baronatrocalcits viel leichter sind, als die harte Kruste von Gyps etc., und somit von dem Wasserstrahle mit fortgeführt werden und in einem Absetzbottiche sich ansammeln können; zugleich würden auf diesem Wege die im Wasser löslichen Salze, wie Kochsalz, entfernt werden, wenn sie vorkommen sollten. Man verfährt am besten folgendermaassen: Man übergiesst das gemahlene und geschlämmte Material mit zwei Dritteln seines Gewichtes käuflicher Salzsäure und der doppelten Menge Wasser und digerirt in mässiger Wärme, noch besser bei Siedehitze, so lange, bis die Zersetzung vollständig ist, was bald eintritt. Besonders zu Ende der Digestion muss man die Wärme steigern, um sicher alle Borsäure in Lösung zu behalten; auch muss man zu diesem Zwecke das verdampfte Wasser bis auf sein ursprüngliches Volumen ergänzen. Man lässt nun in der Hitze absetzen und trennt die klare Lösung von dem

1) Jahresbericht 1866 p. 249.

unbedeutenden Rückstande durch Decantiren oder Abhebern. Beim Erkalten krystallisirt die Borsäure fast vollständig heraus, während Chlornatrium und Chlorcalcium in der Mutterlauge bleiben, nebst einer geringen Menge überschüssiger Salzsäure. Die angegebene Menge von zwei Dritteln des Minerals an Salzsäure bezieht sich übrigens auf einen Mittelgehalt desselben von 40 Proc. an Borsäure und muss bei erheblicher Abweichung davon entsprechend abgeändert werden. Die herauskrystallisirte Borsäure lässt man abtropfen, presst oder schleudert sie aus, wäscht sie einmal mit kaltem Wasser, schleudert sie nochmals aus und erhält sie dann fast vollkommen rein, so dass sie nach der Behandlung mit Soda schon bei der ersten Krystallisation reinen Borax geben wird. Die Rückstände von der Digestion mit Salzsäure sammelt man an und behandelt sie noch einmal für sich mit heisser Salzsäure. In der Mutterlauge von der Borsäure-Krystallisation, welche mit den anderen Salzen fast gesättigt ist, bleibt so wenig Borsäure, dass ihre Gewinnung kaum lohnen dürfte; man kann sie aber auch noch hieraus fast vollständig durch Niederschlagen mit Kalk erhalten. Wie man sieht, ist dieses ganze Verfahren ungemein einfach und gestattet, so gut wie sämmtliche Borsäure aus dem geschlämmten Boronatrocalcit mit weiter keinen Unkosten als dem halben Aequivalent an Salzsäure zu gewinnen; Arbeit und Dampf sind ganz unbedeutend und kaum in Anschlag zu bringen. Selbst das Mahlen des Materials ist ausserordentlich leicht, da es so weich ist, dass man es zwischen den Fingern zerreiben kann.

Zur Digestion und Krystallisation wird man im Grossen nicht Gefässe von Eisen oder Blei anwenden, weil sie von heisser Salzsäure zu stark angegriffen werden; eher könnten sie von Kupfer sein, wenn man den Luftzutritt abhielte. Da man aber ohnehin die Erwärmung wol durch Dampf vornehmen wird, so kann man die Gefässe aus Thonwaare, Steinplatten oder am einfachsten aus Holz machen. Das Holz widersteht der verdünnten Salzsäure ganz gut, wenn man es vorher durch heisse Oelanstriche oder durch Steinkohlentheerfirniss geschützt hat. Für die Krystallisation, wobei die Salzsäure fast ganz gesättigt ist, könnte man auch allenfalls bleierne Gefässe anwenden.

Als Beispiel aus der Praxis führt Lunge an, dass er aus einer Sorte Tiza mittlerer Güte, aber nicht durch Schlämmen gereinigt, durch warme Behandlung mit $^2/_3$ Salzsäure und $1^1/_3$ Wasser, Abgiessen vom Rückstande und Erkalten der Lösung eine Krystallmasse erhielt, welche nach dem Abtropfen, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei 100° C. eine Ausbeute von 47 Proc. des Rohmaterials an krystallisirter, oder 30 Proc. an wasserfreier Borsäure ergab. Dies würde nahezu 82 Proc. an krystallisirtem Borax entsprechen. Der Preis des Boronatrocalcits stellte sich in Liverpool im Jahre 1866 etwa auf 20 Pfd. St. die Tonne oder 7 Thlr. preuss. Ct. der Centner.

Auch auf die Verwendbarkeit der Boracite (Stassfurtite) aus Stassfurt zur Boraxfabrikation ist aufmerksam gemacht worden.

Der prismatische Borax bildet fast farblose und durchsichtige Krystalle von 1,75 spec. Gewicht, welche sich in 12 Th. kaltem und 2 Th. siedendem Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auflösen. An der Luft verwittern die Krystalle nur oberflächlich, zerspringen meistens beim Erwärmen und blähen sich dann zu einer schwammigen Masse auf (calcinirter Borax), die in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase (Boraxglas) schmilzt, welches aus der Luft nur sehr langsam Wasser aufnimmt und dabei seine Durchsichtigkeit verliert.

§. 129.

Octaëdrischer Borax.

Der octaëdrische Borax $NaO, 2BO_3 + 5HO$ wurde 1826 von Buran und Payen entdeckt und wird auf folgende Weise erhalten: Man löst prismatischen Borax in siedendem Wasser bis die siedende Lösung 30° B. (= 0,867 spec. Gewicht) zeigt. Darauf überlässt man die Flüssigkeit einer langsamen und regelmässigen Abkühlung. Wenn die Temperatur bis auf 79° C. gesunken ist, fangen die octaëdrischen Krystalle an sich zu bilden und dies dauert fort, bis die Temperatur nur noch 56° beträgt. Von dieser Zeit an giebt die Mutterlauge nur noch prismatische Krystalle. Versäumt man die Mutterlauge zu gehöriger Zeit abzugiessen, so erhält man ein Gemenge von prismatischem und octaëdrischem Borax.

Buran verfährt bei Darstellung des octaëdrischen Borax auf ähnliche Weise. Er verdampft die Auflösung bis zu 32° B. (= 0,856), darauf verschliesst er den Kessel, um die Abkühlung möglichst zu verlangsamen. Wenn 10 Ctr. in Arbeit genommen worden waren, so öffnet er nach Verlauf von 6 Tagen den Kessel, giesst den noch flüssigen Theil ab und nimmt den gebildeten octaëdrischen Borax heraus, der als dichte Rinde sich abgelagert hat. Auf ihrer Oberfläche sieht man einen Anfang prismatischer Krystallisation, welche durch mechanische Mittel abgesondert wird.

Indischer Tinkal und chinesischer halbraffinirter Borax soll bisweilen aus octaëdrischem Borax bestehen.

Der octaëdrische Borax kommt im französischen Handel unter dem Namen calcinirter Borax, Juwelierborax, Rindenborax u. s. w. (borax calciné, borax de bijoutiers, borax en croute) vor.

Er unterscheidet sich von dem prismatischen Borax ausser durch die Krystallform und den Wassergehalt dadurch, dass er ein specifisches Gewicht von 1,81 hat und die Krystalle eine weit grössere Härte be-

sitzen, denn der gewöhnliche Borax wird durch den octaëdrischen geritzt. Der prismatische Borax zerklüftet sich und zerspringt schon bei einem Temperaturwechsel, der 15° beträgt, der octaëdrische aber behält unter gleichen Umständen seinen Zusammenhang. Während der gewöhnliche Borax im Wasser sowol als in feuchter Luft durchsichtig bleibt und in trockener Luft an der Oberfläche verwittert, werden die Krystalle des octaëdrischen Borax, dem Wasser und der feuchten Luft ausgesetzt, undurchsichtig, wobei sie nach und nach fünf Aequivalente Wasser aufnehmen und in den prismatischen Borax übergehen. Beim Erhitzen schmilzt er leicht und bläht sich während des Schmelzens weit weniger auf als der prismatische Borax.

§. 130.

Anwendung des Borax.

Die Anwendung des Borax ist eine sehr mannichfaltige. Geschmolzener Borax hat die Eigenschaft, bei hoher Temperatur Metalloxyde zu lösen und mit denselben durchsichtige, nicht gefärbte Gläser zu bilden, so wird z. B. Borax durch Kobaltoxydul blau, durch Chromoxyd grün gefärbt. Auf diese Eigenschaft, welche man in der analytischen Chemie zum Erkennen und Unterscheiden gewisser Metalloxyde benutzt, ist auch seine Anwendung zum Löthen basirt. Der Borax ist ferner ein häufiger Bestandtheil des Strass, einiger Glassorten und Emaillen, sowie vieler Glas- und Porcellanfarben. In grösster Menge benutzt man ihn zur Glasur der feineren Fayence und irdener Thonwaaren. Bei der Ausscheidung vieler Metalle aus ihren Erzen kann der Borax als Flussmittel benutzt werden; in der That benutzt man den rohen Borax in Südamerika (unter dem Namen Quemason) zum Kupferschmelzen. Der Borax bildet mit Schellack (in dem Verhältniss von 1 Th. Borax auf 5 Th. Harz) einen in Wasser löslichen Firniss; mit Caseïn giebt er eine Flüssigkeit, die sich durch grosse Klebekraft auszeichnet und anstatt einer Lösung von arabischem Gummi gebraucht werden kann. Man hat ferner den Vorschlag gemacht, den Borax zum Entschälen der Seide, statt der Soda bei der Wäsche, zum Reinigen der Haare und zu kosmetischen Zwecken zu verwenden. In der Zeugdruckerei und Färberei hat man ihn wiederholt zur Fixation der mineralischen Mordants (Thonerde, Eisenoxyd), sowie als Menstruum in Wasser unlöslicher Farbstoffe, endlich auch als Surrogat des Kuhkothes anzuwenden vorgeschlagen. In Folge seiner Eigenschaft, die Fette und Oele zu emulsiren, kann der Borax zur Darstellung der Weissbäder dienen. Mit einer Lösung von arabischem Gummi giebt Borax eine sehr consistente Gallerte. Nach Clouet ist ein Gemenge von Borsäure und salpetersaurem Kali oder Natron in manchen Fällen ein besseres

Flussmittel als Borax. Er nimmt 100 Th. Borsäure und 100 Th. Kali- oder Natronsalpeter, befeuchtet das Gemenge mit etwa 10 Proc. Wasser und lässt es in einem emaillirten eisernen Kessel flüssig werden, worauf er es auf Bleiplatten giesst. Nach dem Erkalten bildet die Masse weisse krystallinische Platten, die in den Handel gebracht werden können. Die mit Kalisalpeter bereitete Masse ist namentlich für die Fabrikation von Krystallglas, die mit Natronsalpeter dargestellte für die Emailfabrikation geeignet. Borax ist ein zweckmässiges Mittel zur Vertilgung der Schwaben (*Blatta orientalis*). Zink- und Manganborat finden als Siccativ in der Firnissbereitung Anwendung. Borsaures Chromoxydhydrat bildet den Ausgangspunkt der unter dem Namen Guignet's Grün bekannten grünen Farbe.

§. 131.

Bordiamanten.

Wöhler und Deville haben in neuerer Zeit nachgewiesen, dass das dem Kohlenstoff so überaus nahe stehende Bor ebenso wie der Kohlenstoff in allotropischen Zuständen aufzutreten vermag, nämlich krystallisirt (diamantähnlich) und amorph.

Das krystallisirte Bor oder der Bordiamant wird auf zweierlei Weise dargestellt, nämlich durch Reduktion von geschmolzener Borsäure mit Aluminium:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Borsäure} & 2\,BO_3 \\ \text{Aluminium} & 2\,Al\end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{ll}\text{Thonerde} & Al_2O_3 \\ \text{Bor} & 2\,B\end{array}\right.$$

oder durch Ueberführen von amorphem Bor in krystallisirtes. Diese letztere Methode giebt ein besseres Resultat als die erstere. Man bringt ein Gemenge von 100 Grm. wasserfreier Borsäure mit 60 Grm. Natrium in einen kleinen, bis zum vollen Glühen erhitzten Tiegel von Gusseisen, schüttet darauf 40—50 Grm. Kochsalz und bedeckt den Tiegel. Sobald die Reaktion vorüber ist, rührt man die Masse, welche das reducirte amorphe Bor in einem geschmolzenen Gemenge von Borsäure, Borax und Kochsalz vertheilt enthält, mit einem eisernen Stabe um und giesst sie dann in mit Salzsäure angesäuertes Wasser. Man filtrirt das Bor ab, wäscht es mit salzsäurehaltigem Wasser und lässt es auf porösen Steinen bei gewöhnlicher Temperatur trocknen.

Geschmolzenes Eisen führt bekanntlich amorphen Kohlenstoff in krystallinischen (in Graphit) über; auf ähnliche Weise wird durch schmelzendes Aluminium amorphes Bor in krystallisirtes verwandelt. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Ein kleiner hessischer Tiegel wird mit amorphem Bor angefüllt, dann wird bis zu einer gewissen Tiefe ein Loch ausgebohrt und in dieses eine 4—6 Grm. schwere Stange gestellt. Man setzt den Tiegel darauf $1^1/_2$—2 Stunden lang einer Tem-

peratur aus, welche hinreicht, um Nickel zu schmelzen. Nach dem Erkalten sind gewöhnlich schon an der Oberfläche des Aluminiums schöne Borkrystalle zu bemerken. Man löst die Masse in verdünnter Salzsäure auf, wobei alle eingeschlossenen Borkrystalle zum Vorschein kommen. Von dem zugleich mit entstandenen Borgraphit (nach neuern Untersuchungen [1]) eine Verbindung von Bor mit Aluminium) lassen sich die Bordiamanten durch Schlämmen leicht trennen.

Die Bordiamanten sind durchsichtig, bald grauroth, bald honiggelb, im vollkommen reinen Zustande jedoch vollkommen farblos und von grossem Lichtbrechungsvermögen, Glanz und einer Härte, welche der der Diamanten gleich ist oder dieselbe noch übertrifft; die Krystalle ätzen den Korund mit Leichtigkeit, greifen selbst den Diamant etwas an.

Die Entdeckung der Bordiamanten kann für die Technik mit der Zeit möglicherweise von einiger Bedeutung werden.

1) Jahresbericht 1867 p. 250.

III. Technik der Ammoniaksalze.[1])

§. 132.

Allgemeines über Ammoniak und sein Vorkommen.

Das Ammoniak findet sich fertig gebildet in der Luft und in Gestalt von Ammoniaksalzen in einigen Mineralien, auch entsteht es in beträchtlicher Menge als vulkanisches Produkt. Die grösste Menge des Ammoniaks und der Ammoniaksalze, welche in der Technik Verwendung finden, wird jedoch gewonnen durch trockne Destillation der Steinkohlen, der Knochen und ähnlicher Thiersubstanzen, durch Fäulniss des Harnes und Destillation der ammoniakhaltigen Flüssigkeit und durch Einwirkung von überhitzten Wasserdämpfen auf gewisse Cyanverbindungen. Die Gewinnung des Ammoniaks durch Reduktion der Salpetersäure und aus den Hohofengasen ist gleichfalls erwähnenswerth. Die von der Technik benutzten Quellen des Ammoniaks sind:

α) Anorganische Quellen:

1) das natürliche kohlensaure Ammoniak,
2) die Herstellung von Ammoniaksalzen bei der Borsäuregewinnung,
3) der vulkanische Salmiak,
4) Ammoniak aus der Salpetersäure beim Reinigen von Aetznatron,
5) Ammoniak aus dem Stickoxyd und der salpetrigen Säure,
6) Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft,
7) Ammoniak aus gewissen Cyanverbindungen;

1) Literatur: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 56 (daraus im Monit. scientif. 1864 p. 160); Ch. Tellier, L'ammoniaque et son emploi dans l'industrie, 2 édition, Paris 1868; H. Fleck, Die Fabrikation chem. Produkte aus thierischen Abfällen, Braunschweig 1862; G. Lunge, Die Destillation des Steinkohlentheers, Braunschweig 1867; N. H. Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, München 1866 p. 138; Barreswil et Girard, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tome I p. 265—291.

β) Organische Quellen:
8) die Steinkohle liefert Ammoniak
a) bei der trocknen Destillation behufs der Leuchtgasbereitung,
b) bei deren Ueberführung in Koks,
c) bei ihrer Verbrennung als Brennmaterial;
9) Ammoniak aus gefaultem Harn;
10) „ durch Destillation der Knochen,
11) „ aus Rübensaft.

Das Ammoniak NH_3 besteht aus 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff, welche sich zu 2 Vol. Ammoniakgas verdichtet haben, ist ein farbloses Gas, besitzt den bekannten durchdringenden Geruch und ätzenden alkalischen Geschmack. Wasser absorbirt bei + 15° das 727-, bei 0° das 1050fache seines Volumens an Ammoniakgas und die so erhaltene Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) hat das spec. Gewicht von 0,824 (= 31,3 Proc. NH_3). Für den technischen und pharmaceutischen Gebrauch ist aber eine geringhaltige Flüssigkeit zweckmässiger und haltbarer und man stellt fast durchgängig Salmiakgeist von 0,960 spec. Gewicht (= 9,75 Proc. NH_3) dar.

Folgende Tabelle giebt den Zusammenhang des spec. Gewichtes des Salmiakgeistes mit seinem Gehalte an Ammoniak an:

Spec. Gewicht.	NH_3 Proc.	Spec. Gewicht.	NH_3 Proc.
0,951	12,0	0,965	8,5
0,953	11,5	0,968	8,0
0,955	11,0	0,970	7,5
0,957	10,5	0,972	7,0
0,959	10,0	0,974	6,5
0,961	9,5	0,976	6,0
0,963	9,0	0,978	5,5

Auch in Alkohol ist das Ammoniakgas in reichlicher Menge löslich. Der Salmiakgeist findet zahlreiche technische Anwendungen, so z. B. zum Extrahiren der Orseillefarbstoffe aus den Flechten, der Cochenille, als Beizezusatz in der Schnupftabakfabrikation, zum Reinigen des Leuchtgases von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, zum Verseifen der Fette und Oele, nach dem Vorschlage von Gélis zur Fabrikation des Blutlaugensalzes mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff, zum Auflösen des Silbers (Chlorsilbers) aus den Erzen, als Antichlor in den Bleichereien, Lack- und Farbenfabriken u. dgl. Was die Anwendung des Salmiakgeistes zum Extrahiren des Kupfers aus kiesigen Kupfererzen betrifft, so ist von G. Barruel im Jahre 1852 gesagt worden, dass sich das Kupfer ohne vorhergehende Röstung aus den Erzen (Kupferkies, Fahlerz) durch Ammoniak ausziehen lasse. Zu dem Ende solle man durch das feingepulverte, mit Salmiakgeist angerührte Erz einen Luftstrom treiben. Das Kupfer löse sich vollständig auf und verbleibe nach dem Abdestilliren der ammoniakalischen Flüssigkeit als Kupferoxyd in schwarzen glimmerartigen Blättchen. v. Hauer erhielt, als er diese Methode

versuchte, unbefriedigende Resultate. Schönbein hat den Vorgang, der bei der Kupfergewinnung durch Ammoniak stattfindet, studirt und gefunden, dass es nicht sowol das Ammoniak ist, welches aus den Kupfererzen das Kupfer als Oxyd auflöst, als vielmehr die durch Oxydation des Ammoniaks gebildete salpetrige Säure. In Anschluss an die Arbeit von Schönbein hat Tuttle gefunden, dass die Oxydation des Ammoniaks gleichzeitig mit der des Kupfers stattfinde und durch diese bedingt sei. Was die praktische Verwendung des vorstehenden Verfahrens anlangt, so wurde bei einem am Rheine angestellten Versuche gefunden, dass das Ammoniak, obgleich man in luftdichten Gefässen arbeitete, nur zum Theil wiedergewonnen werden kann. v. Liebig hat diese Erscheinung aus der Beobachtung von Way (die indessen thatsächlich von Bronner[1]) zu Wiesloch bei Heidelberg herrührt) zu erklären gesucht, dass die thonigen Bestandtheile des am Rhein angewendeten Kupferschiefers das Ammoniak der Lösung entziehen, ähnlich wie dies bei Ackerkrume der Fall ist. Damit ist aber auch der Anwendung des Salmiakgeistes zur Kupferextraktion das Wort gesprochen, da es kein Mittel giebt, die Absorption desselben durch das Erzpulver zu verhüten. Die Eigenschaft thonreicher Erden und ähnlich constituirter Mischungen, Ammoniak und Ammoniaksalze aus ihren wässerigen Lösungen aufzunehmen und unlöslich zu machen, ist überhaupt stets bei der technischen Verwendung des Ammoniaks ins Auge zu fassen. Handelt es sich darum, das in den Erzen als Malachit und Lasur enthaltene Kupfer bei starkem Kalkgehalt der Erze in Lösung zu bringen, so kann man mit Erfolg, wie die Versuche von Langsdorf[2]) zu Thal-Itter gezeigt haben, Ammoniak (sowol ätzendes, als auch kohlensaures) verwenden. — Erwähnenswerth ist die Anwendung des Salmiakgeistes zur künstlichen Eiserzeugung nach dem Verfahren von Carré[3]); das Princip dieser Eisbildung beruht auf der Austreibung des Ammoniakgases aus seiner wässerigen Lösung durch Erwärmen, welches sofort in einem hinreichend starken Condensator aufgefangen und durch Abkühlung und Druck verflüssigt wird. Wird nun die Retorte nach Austreibung des Ammoniakgases in kaltes Wasser gestellt, so entsteht ein Vacuum in dem Apparate und es erfolgt eine abermalige Verdampfung des im Condensator befindlichen flüssigen Ammoniaks, das wieder von dem Wasser in der Retorte absorbirt wird. Um aber von Neuem seinen gasförmigen Zustand zu erlangen, muss es bedeutende Mengen Wärme aufnehmen, die es seiner nächsten Umgebung entzieht, wodurch die zur Eiserzeugung erforderliche Kälte

1) Annal. der Chemie u. Pharm. (1863) CXXVII p. 126.

2) Berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1868 p. 414.

3) Dingl. polyt. Journ. CLX p. 23, 120; CLXII p. 275; CLXV p. 450; Jahresbericht 1860 p. 459; 1861 p. 501; 1862 p. 530.

entsteht [1]). — Nicht mit Stillschweigen ist endlich der Vorschlag von Fournier [2]) zu übergehen, das Ammoniakgas als Prüfungsmittel für die Dichtheit der Leuchtgasleitungsröhren zu benutzen. Zu diesem Behufe leitet man das Leuchtgas durch Salmiakgeist, ehe es in die Leitung gelangt. Man braucht nun blos bei geschlossenen Brennern längs der sämmtlichen Theile der Leitung einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab oder rothes Lakmuspapier hinzuführen, um die undichten Stellen zu entdecken. Oft ist übrigens schon der Geruch ausreichend, um die Undichtheiten zu erkennen. — Was die Wichtigkeit des Ammoniaks und der Ammoniaksalze im Allgemeinen betrifft, so nimmt dieselbe von Tag zu Tag zu und zwar nicht nur für die Zwecke der Agricultur und insofern das Ammoniak ein unentbehrlicher Körper für die Salpeterbildung ist, sondern auch, weil, wo nur immer möglich, das Ammoniak an die Stelle des Kali zu industriellen Zwecken tritt.

In neuerer Zeit ist das Ammoniakgas auch als Motor angewendet worden. Diese Ammoniakgaskraftmaschinen gründen sich darauf, dass aus wässeriger Ammoniaklösung durch Erhitzung das Gas ausgetrieben wird. Das Gas lässt man in einer Kolbenmaschine wirken, welche ebenso wie eine Dampfmaschine mit Condensation eingerichtet ist. Nachdem das Ammoniakgas in dem Cylinder thätig gewesen, wird es von kaltem Wasser absorbirt. Diese Lösung wird von Neuem zur Entwickelung von Ammoniakgas benutzt. Derartige Maschinen sind construirt worden von Tellier [3]), A. von Waeyenberch [4]) und von L. Delaporte [5]). Es ist nicht unsere Absicht, näher auf die Construktion dieser Maschinen einzugehen. Tellier [6]) schlägt das Ammoniakgas zum Luftleermachen von Tonnen und Fässern vor, Fromont [7]) construirt mit Ammoniakgas betriebene Pumpen.

§. 133.

Darstellung des Salmiakgeistes.

Der Salmiakgeist wird dargestellt, indem man Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak in der Wärme durch Aetzkalk zersetzt und

1) Tellier wendet neuerdings das Methylamin zur Eiserzeugung an (1 Vol. Wasser löst bei 12° C. 1040 Vol. Methylamin, während es nur 670 Vol. Ammoniak löst).

2) Dingl. polyt. Journ. CLXII p. 423; Polyt. Centralbl. 1862 p. 131; Jahresbericht 1862 p. 685.

3) Jahresbericht 1865 p. 280.

4) Jahresbericht 1865 p. 280; 1866 p. 206.

5) Jahresbericht 1865 p. 280

6) Jahresbericht 1865 p. 280.

7) Jahresbericht 1867 p. 227.

das sich entwickelnde Ammoniakgas von kaltem Wasser verschlucken lässt:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Salmiak} & NH_4\,Cl = 53{,}5 \\ \text{Kalkhydrat} & \left.\begin{array}{l}Ca\\H\end{array}\right\}\Theta \;\;= 37 \\ & \overline{90{,}5}\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{lr}\text{Ammoniakgas } NH_3 & = 17 \\ \text{Chlorcalcium } CaCl & = 55{,}5 \\ \text{Wasser } \quad H_2\Theta & = 18 \\ & \overline{90{,}5}\end{array}\right.$$

oder

$$\left.\begin{array}{ll}\left.\begin{array}{l}\text{Schwefels.}\\\text{Ammoniak}\end{array}\right\} & \left.\begin{array}{l}\ddot{S}\Theta_2\\(NH_4)_2\end{array}\right\}\Theta_2 = 132 \\ \text{Kalkhydrat } 2 & \left.\begin{array}{l}Ca\\H\end{array}\right\}\Theta \quad\;\; = \;\;74 \\ & \overline{206}\end{array}\right\}\text{geben}\left\{\begin{array}{lr}\text{Ammoniak } 2\,NH_3 & = 34 \\ \text{Gyps }\left.\begin{array}{l}\ddot{S}\Theta_2\\Ca_2\end{array}\right\}\Theta_2,H_2\Theta & = 172 \\ & \overline{206}\end{array}\right.$$

In der Praxis wird der Kalk immer im Ueberschusse angewendet, so dass gleiche Theile Ammoniaksalz und Kalk gewonnen werden [1]).

Bei gewissen technisch-chemischen Operationen entweicht Ammoniakgas in grosser Menge, so z. B. bei der Bereitung von kohlensaurem Ammoniak durch Sublimation eines Gemenges von Salmiak und Kreide, wobei auf 100 Th. des erhaltenen kohlensauren Ammoniaks gegen 14 Th. Ammoniakgas frei werden, die von Wasser aufgefangen und auf Salmiakgeist benutzt werden können. Wagner [2]) machte darauf aufmerksam, dass unter gewissen örtlichen Verhältnissen die Fabrikation von Salmiakgeist (zu technischem Gebrauche) mit der des Barytweiss verknüpft werden kann, indem man aus einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak die Schwefelsäure mittelst Aetzbaryt als Barytweiss ausfällt und die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage trennt.

Vor einigen Jahren hat Fresenius [3]) einen sehr zweckmässigen Apparat zur Bereitung des Salmiakgeistes construirt, welcher Fig. 63 abgebildet ist. Das Entwickelungsgefäss *A* aus Gusseisen ist in den Ofen *B* eingesetzt. *A* hat bei *a b* einen Durchmesser von 47 Centim., die Entfernung vom Boden bis zum Deckel beträgt 63 Centim., der Durchmesser der Oeffnung 18 Centim. Letztere ist mit einem abgedrehten Rande versehen und wie gewöhnlich mit einem Deckel verschlossen, welcher durch drei starke Schrauben aufgeschraubt werden

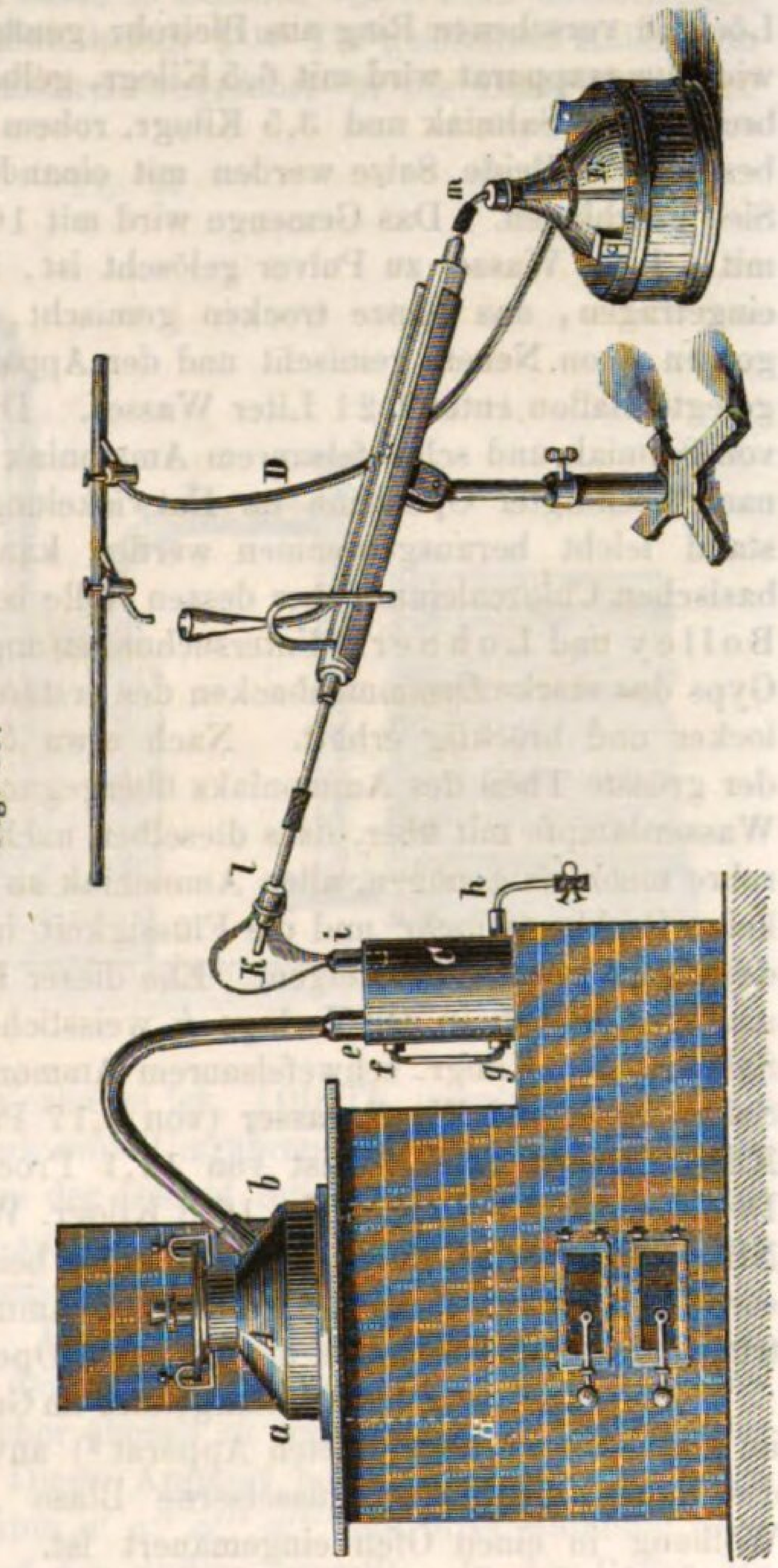
1) Der Grund, warum man in der Praxis zum Freimachen des Ammoniaks aus dem Salmiak eine weit grössere Menge Kalk anwenden muss, als obige Gleichung verlangt, ist der, dass das Chlorcalcium sich mit noch unverbundenem Kalke zu einer basischen Verbindung verbindet, welche nicht mehr die Eigenschaft besitzt, den Salmiak zu zersetzen. Es muss also mehr Kalk angewendet werden, damit das Chlorcalcium in diese Verbindung übergehen könne. Vergl. Mohr's Commentar zur preussischen Pharmacopoee, 1863, Liefg. 2 p. 101.

2) Jahresbericht 1862 p. 253.

3) Zeitschrift für analyt. Chemie 1862 p. 186; Dingl. Journ. CLXV p. 42; Polyt. Centralbl. 1862 p. 1225; Jahresbericht 1862 p. 250.

kann. Der Rand wird vor dem Aufsetzen des Deckels mit Leinmehlbrei bestrichen. Die Oeffnung in der Mitte des Deckels ist mit einem Korke verschlossen; sie dient, um gegen das Ende beobachten zu können, ob die Entwickelung beendigt ist, auch bei vorkommender Verstopfung als Sicherheitsventil. In die seitliche Oeffnung ist ein Bleirohr *d* von 30 Millimeter Durchmesser im Lichten mit Mennigekitt ein für alle Mal eingekittet. Dieses Rohr führt bis fast auf den Boden der etwas Wasser enthaltenden gusseisernen Waschflasche *C* und ist in deren Oeffnung *e* bleibend eingekittet. Das Waschgefäss ist mit dem Wasserstandszeiger *fg* und mit dem Ablassrohr *h* versehen, welches mit einem Quetschhahn verschlossen ist. Um alles Ueberspritzen aus dem Waschgefäss in den Kühlapparat unmöglich zu machen und das gegen Ende der Arbeit mögliche Auftreten brenzlicher Dämpfe beurtheilen zu können, ist

Fig. 63.



in die Oeffnung *i* eine Vorlage *k* eingepasst, deren Tubulus durch das Rohr *l* mit dem Kühlapparate *D* verbunden ist. Letzterer ist auf gleiche Weise mit dem Rohre *m* verbunden, welches in das zur Aufnahme des Ammoniaks bestimmte, in dem Schwefelsäureballon *E* enthaltene Wasser reicht. Der Ballon dient zugleich zur Aufbewahrung des Salmiakgeistes. Der Zweck des Kühlapparates ist, das gegen Ende der Operation übergehende heisse und stark mit Wasserdämpfen ge-

mischte Ammoniak abzukühlen, wodurch einer Erhitzung des Salmiakgeistes in dem Ballon vorgebeugt wird. Kühlapparat und Vorlage werden durch einen Strom kalten Wassers, letztere durch einen mit Löchern versehenen Ring aus Bleirohr genügend abgekühlt. Der Entwickelungsapparat wird mit 6,5 Kilogr. gelbem oder grauem, aber nicht brenzlichem Salmiak und 3,5 Kilogr. rohem schwefelsaurem Ammoniak beschickt. Beide Salze werden mit einander gemischt und durch ein Sieb geschlagen. Das Gemenge wird mit 10 Kilogr. Aetzkalk, welcher mit 4 Liter Wasser zu Pulver gelöscht ist, in abwechselnden Schichten eingetragen, das Ganze trocken gemischt, mit 8 Liter Wasser übergossen, von Neuem gemischt und der Apparat verschlossen. Der vorgelegte Ballon enthält 21 Liter Wasser. Die gleichzeitige Anwendung von Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak hat den Vortheil, dass der nach beendigter Operation im Entwickelungsapparate bleibende Rückstand leicht herausgenommen werden kann, indem der neben dem basischen Chlorcalcium (über dessen Rolle bei der Salmiakgeistbereitung Bolley und Lohner[1]) Untersuchungen angestellt haben) sich bildende Gyps das starke Zusammenbacken des ersteren verhindert und die Masse locker und bröcklig erhält. Nach etwa 5—6stündigem Erhitzen ist der grösste Theil des Ammoniaks übergegangen; es gehen dann so viel Wasserdämpfe mit über, dass dieselben nach ihrer Verdichtung im Kühlrohre mehr als genügen, allen Ammoniak zu absorbiren. Es entweichen keine Gasblasen mehr und die Flüssigkeit in der Vorlage fängt an, in der Röhre etwas aufzusteigen. Ehe dieser Punkt erreicht ist, bemerkt man gewöhnlich in der Vorlage *k* weissliche Nebel. Aus 6,5 Kilogr. Salmiak, 3,5 Kilogr. schwefelsaurem Ammoniak und 12 Kilogr. trübem Salmiakgeist und Waschwasser (von 5,17 Proc. NH_3) erhielt man 25,3 Kilogr. reinen Salmiakgeist von 11,1 Proc. NH_3, 2,7 Kilogr. trübes Destillat von 5,9 Proc. NH_3, 10,8 Kilogr. Waschwasser von 1,56 Proc. NH_3. Der Verlust durch Verflüchtigung beim Mischen und bei der Absorption betrug 5 Proc. des gesammten Ammoniaks. Waschwasser und trübes Destillat werden bei der nächsten Operation verwendet.

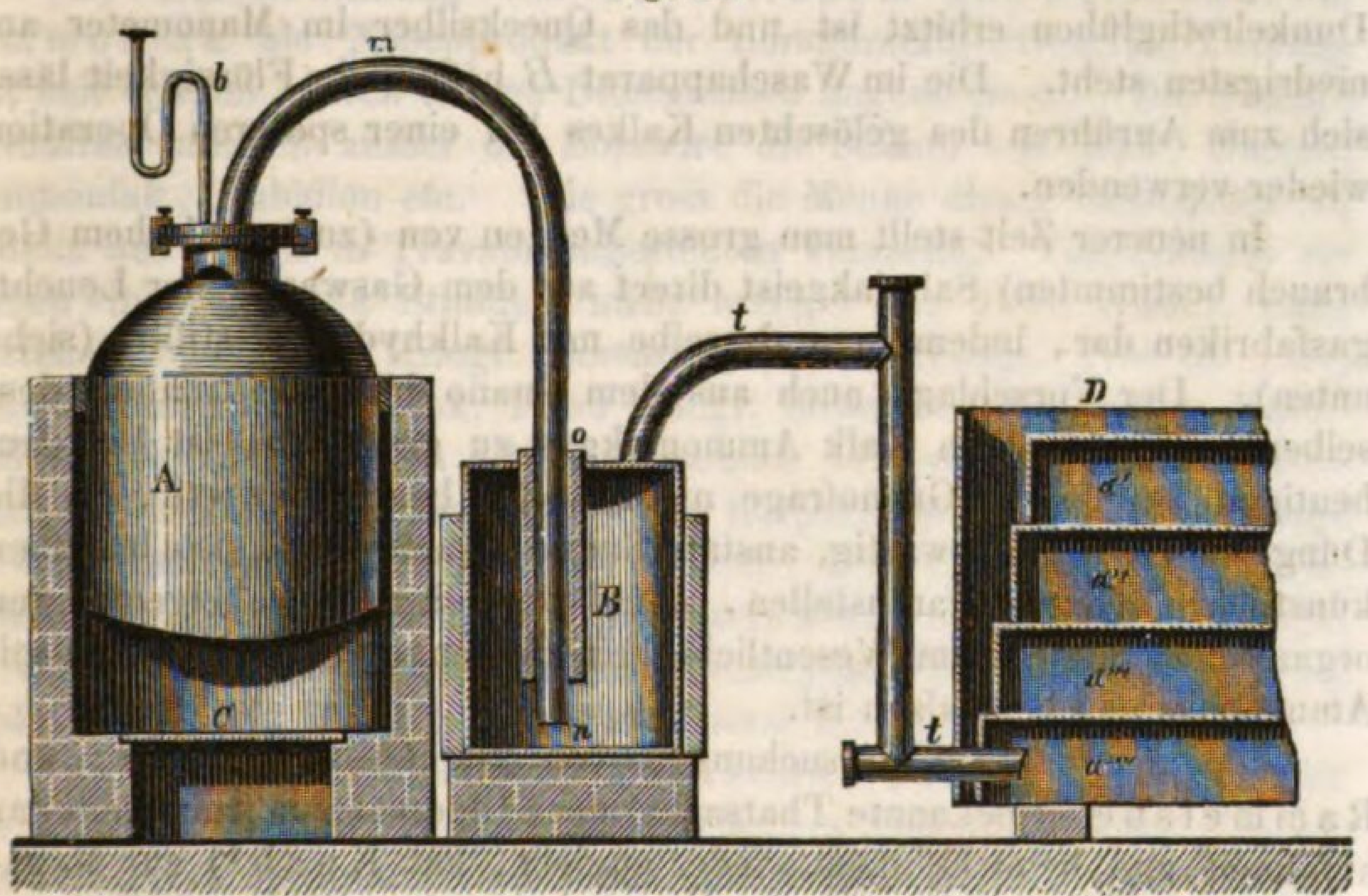
Zur Darstellung des Salmiakgeistes im Grossen kann man den Fig. 64 im Durchschnitt abgebildeten Apparat[2]) anwenden. Zur Entwickelung des Gases dient eine gusseiserne Blase *A*, die bis an die obere Wölbung in einen Ofen eingemauert ist. Den Hals der Blase verschliesst eine durch Mennigekitt verdichtete und mit Schrauben befestigte eiserne Platte, durch welche ein eisernes Rohr *m* das Ammoniakgas nach dem Waschgefässe *B* führt. Letzteres besteht aus einem in einen Holzbottich eingesetzten verschlossenen Blechgefäss, durch dessen obere Mündung ein weites Rohr *o* eintritt, in welches das Gasleitungrohr *m*

1) Jahresbericht 1859 p. 173.

2) Bolley, Handbuch der chem. Technologie Bd. II 2. Gruppe p. 148.

mündet. Das Waschgefäss ist nur so weit mit Wasser angefüllt, dass das Rohr *n* und das Gasleitungsrohr *o* eben in dasselbe tauchen, da im Laufe der Operation aus der Blase *A* ziemlich viel Wasser überdestillirt, das sich in *B* verdichtet. Man bringt 100 Th. gelöschten Kalkes mit Wasser zu einem dünnen Kalkbrei angerührt in die Blase und fügt,

Fig. 64.



nachdem der Kalkbrei völlig erkaltet ist, 100 Th. gepulverten Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak unter Umrühren des Kalkbreies mit einem eisernen Stabe zu. Nachdem der Deckel lutirt und aufgeschraubt, beginnt man mit der Feuerung auf dem Roste *C*. Das in dem Deckel der Blase befindliche Quecksilbermanometer *b* gestattet den Gang der Entwickelung zu beobachten. Das Ammoniakgas tritt aus dem Waschgefäss durch das Rohr *t* in den von Brunnquell[1]) vorgeschlagenen Absorptionsapparat *D*, welcher überall zu empfehlen ist, wo man unter geringem Druck arbeitet. Dieser Apparat besteht aus einem grossen Kasten und vier flachen Kästen *a' a'' a''' a''''* mit ihrer Mündung nach unten gekehrt und einer auf den andern gestellt. In den Boden der letzteren Kästen sind abwechselnd auf dem einen, bei dem nächsten auf dem andern Ende der schmalen Seite Ausschnitte angebracht. Der Kasten ist mit Wasser gefüllt. Tritt nun durch das Gasleitungsrohr *t* Ammoniakgas in den Kasten *a''''*, so wird sich dasselbe unter demselben zu einer sich vergrössernden Blase (etwa wie die Luftblasen unter dem

1) Jahresbericht 1856 p. 110.

Eise) ausbreiten, bis es die Oeffnungen erreicht hat, durch welche sodann das Gas in einzelnen Blasen aufsteigt, um unter dem zweiten, dritten und vierten Boden dasselbe Spiel zu beginnen. Der Kasten wird in einen Holzbottich eingesetzt, in welchem zum Zweck der Abkühlung Wasserwechsel stattfindet. Die eiserne Blase A hat eine solche Capacität, dass sie 20 Kilogr. Ammonsulfat und 80 Liter Wasser zu fassen vermag. Die Arbeit ist beendigt, wenn der Boden der Blase bis zum Dunkelrothglühen erhitzt ist und das Quecksilber im Manometer am niedrigsten steht. Die im Waschapparat B befindliche Flüssigkeit lässt sich zum Anrühren des gelöschten Kalkes bei einer späteren Operation wieder verwenden.

In neuerer Zeit stellt man grosse Mengen von (zu technischem Gebrauch bestimmten) Salmiakgeist direct aus dem Gaswasser der Leuchtgasfabriken dar, indem man dasselbe mit Kalkhydrat destillirt (siehe unten). Der Vorschlag, auch aus dem Guano durch Destillation desselben mit gelöschtem Kalk Ammoniakgas zu gewinnen, ist bei dem heutigen Stande der Guanofrage nicht weiter beachtenswerth, da die Düngerfabriken gegenwärtig, anstatt Guano zu zersetzen, sich bemühen künstlichen Guano darzustellen, der, abgesehen von beigemengten organischen Stoffen, im Wesentlichen ein Gemenge von Phosphaten mit Ammoniak- und Kalisalzen ist.

Die durch die Untersuchungen von H. Rose, Persoz und Rammelsberg bekannte Thatsache, dass Chlorcalcium Ammoniakgas aufnimmt und beim Erhitzen wieder abgiebt, hat Knab[1]) zur Magazinirung des Ammoniakgases zu verwenden gesucht. Während stärkster Salmiakgeist nur 25 Proc. NH_3 enthält, finden sich in dem Knab'schen Präparat 50 Proc. Für den Transport ist der Vorschlag Knab's nicht ohne Interesse.

§. 134.

I. Anorganische Quellen des Ammoniaks.

Bevor die Darstellung der Ammoniaksalze aus Knochen, Steinkohlen und Harn geschildert werden wird, seien in der Kürze I. die anorganischen Quellen des Ammoniaks, von denen einige bereits industrielle Bedeutung erlangt haben, angeführt.

1) Das natürliche kohlensaure Ammoniak findet sich in grosser Menge in den Guanolagern von Peru, Chile und der Westküste von Patagonien. Nach Deutschland kam es als Handelsartikel zuerst im Jahre 1848 (Ulex[2])). Die Analyse einer Probe ergab 20,44

1) Jahresbericht 1866 p. 206.
2) Annal. der Chemie u. Pharm. LXVI p. 44.

Ammoniak, 54,35 Kohlensäure, 21,54 Wasser und 21,54 unlösliche Theile, wonach es zweifach-kohlensaures Ammoniak $\left.\begin{matrix} \mathrm{C''\Theta} \\ \mathrm{NH_4} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \Theta_2$ oder $NH_4O, CO_2 + HO, CO_2$ ist. Nach einer Mittheilung von Phipson[1]) kommt dieses Salz neuerdings wieder im Handel vor.

2) Die Gewinnung von natürlichem schwefelsaurem Ammoniak als Nebenprodukt der Borsäurefabrikation in Toskana hat seit einigen Jahren riesige Dimensionen angenommen. Die Suffioni enthalten nämlich ausser der Borsäure die Sulfate von Kali, Natron, Ammoniak, Rubidion etc. Wie gross die Menge dieser Substanzen ist, erhellt aus einem in Travale angestellten Versuche. Vier Suffioni ergaben innerhalb 24 Stunden nicht weniger als 5000 Kilogr. Salz, bestehend aus 150 Kilogr. Borsäure, 1500 Kilogr. (= 30 Ctr.) schwefelsaurem Ammoniak, 1750 Kilogr. Bittersalz, 750 Kilogr. Eisen- und Manganvitriol etc. [2]). Das Ammoniak ist wahrscheinlich ein Produkt der stickstoffhaltigen organischen Körper, die in reichlicher Menge in den Gebirgen Toskana's vorkommen. Das Erdreich in der Umgebung der Lagunen enthält schwefelsaures Ammoniak in grosser Menge; in Verbindung mit schwefelsaurem Eisenoxydul, Natron und Magnesia bildet es das von Bechi entdeckte Mineral Boussingaultit[3]).

3) Die Ammoniaksalze vulkanischen Ursprungs haben für die Technik wenig Interesse. Schwefelsaures Ammoniak findet sich als Mascagnin als Sublimat am Vesuv und Aetna. Ebenso auch Salmiak, welcher häufiger und zuweilen in grosser Menge vorkommt; so fand es sich z. B. auf dem Aetna in den Jahren 1635 und 1669 in solcher Menge, dass es eingesammelt und nach den Städten Catania und Messina zum Verkauf gebracht werden konnte. Der Strom von 1832 setzte so viel Salmiak ab, dass der Führer des Geologen Elie de Beaumont's durch das Einsammeln desselben seinen Lebensunterhalt gewinnen konnte.

4) Bei zahlreichen anorganisch-chemischen Processen bildet sich Ammoniak, bei nur wenigen jedoch in solcher Menge, dass dessen Gewinnung vortheilhaft erscheint. Dies ist z. B. der Fall bei der Bereitung von Aetznatron (s. d.) und dem Reinigen desselben durch salpetersaures Natron. Die rohe Natronlauge (sogenannte Rothlauge) enthält eine eigenthümliche Verbindung von Schwefelnatrium und Schwefeleisen, die der Flüssigkeit eine ziegelrothe Farbe ertheilt. Um

1) Jahresbericht 1863 p. 273.

2) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 85.

3) Bei der in England üblichen Boraxfabrikation (vergl. Seite 370), nach welcher man toskanische Borsäure (die nach H. Vohl bis 3,75 Proc. Ammoniak enthält) mit calcinirter Soda zusammenschmilzt, wird das in reichlicher Menge sich entwickelnde kohlensaure Ammoniak in Verdichtungskammern aufgefangen.

diese Verbindung zu zersetzen, giebt man zu der Lauge während des Abdampfens nach und nach auf je 100 Kilogr. des zu erzielenden Aetznatrons 3—4 Kilogr. Natronsalpeter. In dem Verhältnisse als das Wasser entweicht, reagirt der Natronsalpeter auf das Schwefelnatrium ein, wobei letzteres unter Wasserzersetzung sich oxydirt, während der Wasserstoff der Salpetersäure zu Ammoniak reducirt wird, welches neben den kleinen Mengen von Ammoniak, das als Zersetzungsprodukt des Cyannatriums auftritt [1]), unter stürmischem Aufsieden entweicht. Die Menge des sich hierbei entwickelnden Ammoniaks ist so bedeutend, dass nach der Meinung von Pauli [2]) eine Condensation desselben lohnend erscheint; man hätte in diesem Falle den zum Abdampfen der Lauge dienenden Kessel mit einem gewöhnlichen Koksthurme zu verbinden. Stellt man arsensaures Natron dadurch dar, dass man arsenige Säure in Natronlauge löst, die Lösung des arsenigsauren Natrons zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Natronsalpeter mischt und erhitzt, so findet gleichfalls bedeutende Ammoniakentwickelung statt.

5) Auch als Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation hat man Ammoniak zu gewinnen gesucht, indem man die entweichenden salpetrigen Dämpfe in Ammoniak umwandelt. Nach W. Neath [3]) leitet man diese Dämpfe mit Wasserdampf gemischt durch eine bis zur Rothglühhitze erhitzte Retorte, die mit Holzkohlenstückchen angefüllt ist. Das hierbei entstandene Ammoniak wird auf gewöhnliche Weise durch Schwefelsäure aufgefangen. Es ist nicht wahrscheinlich, dass vorstehendes Verfahren mit Erfolg zur Verdichtung und Verwerthung der aus der Bleikammer entweichenden Dämpfe wird Anwendung finden können, da die Absorption der salpetrigen Dämpfe durch Schwefelsäure nichts zu wünschen übrig lässt; jedoch lässt sie sich vielleicht unter Umständen in chemischen Fabriken benutzen, so z. B. bei der Darstellung des Nitrobenzols in den Anilinfabriken, der Oxalsäure, der Pikrinsäure etc.

6) Vielfache Versuche, den Stickstoff der Luft auf directem Wege in Ammoniak überzuführen, haben bisher zu keinem praktischen Ergebniss geführt. Beachtenswerth vielleicht ist der Vorschlag Fleck's [4]), ein Gemenge von Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf über glühendes Kalkhydrat zu leiten, wobei sich Ammoniak und Kohlensäure bilden:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Stickstoff} & 2\,N \\ \text{Kohlenoxyd} & 3\,C\Theta \\ \text{Wasser} & 3\,H_2\Theta\end{array}\right\}\ \text{geben}\ \left\{\begin{array}{ll}\text{Ammoniak} & 2\,NH_3 \\ \quad\text{und} & \\ \text{Kohlensäure} & 3\,C\Theta_2.\end{array}\right.$$

1) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 62.

2) Jahresbericht 1862 p. 231; 1863 p. 222.

3) Jahresbericht 1859 p. 178.

4) H. Fleck, die Fabrikation chemischer Produkte aus thierischen Abfällen, 1862 p. 48.

7) Wichtiger ist die indirecte Benutzung des atmosphärischen Stickstoffs zur Ammoniakbildung. Nach den Vorschlägen von Margueritte und de Sourdeval [1]) bildet man zunächst Cyanbarium und treibt den Stickstoff desselben bei 300° durch einen Dampfstrom in Gestalt von Ammoniak aus. Nach dem in England einem gewissen W. Clark ertheilten Patente calcinirt man in einem Tiegel kohlensauren Baryt mit 20 bis 30 Proc. Steinkohlentheer, um die Masse zu zertheilen und porös zu machen. Nachdem auf diese Weise Baryt dargestellt worden ist, lässt man abkühlen und bringt das kohlehaltige Gemisch in eine thönerne oder eiserne Retorte. Hierauf lässt man einen Strom Luft einströmen, welcher vorher mit Wasserdampf gesättigt wurde, indem man ihn über siedendes Wasser streichen liess. Sorgt man dafür, dass das Gemisch constant auf einer Temperatur von 300° erhalten wird, so entweicht Ammoniak in reichlicher Menge, indem sämmtlicher Stickstoff des zuerst entstandenen Cyanbariums in Form von Ammoniak ausgetrieben wird. Der in Form von kohlensaurem Salz zurückbleibende Baryt wird immer wieder verwendet. Die Praxis hat sich noch nicht über den Werth des vorstehenden Verfahrens ausgesprochen, doch hat, wie man hört, die *Compagnie du gaz parisienne* zu Paris vor, das Verfahren der Ammoniakgewinnung mittelst Cyanbarium einer praktischen Prüfung im Grossen zu unterwerfen. Bei dieser Gelegenheit sei die merkwürdige Ammoniakentwickelung erwähnt, welche stattfindet, wenn die Rohsoda aus dem Ofen kommt, und bis zum Erkalten der Masse fortwährt. Ohne Zweifel bildet sich dieses Ammoniak durch die Einwirkung der feuchten Luft auf die Cyanalkalimetalle, die, wie bekannt, in der rohen Soda in nicht unbeträchtlicher Menge sich finden. In der chemischen Fabrik von Kuhlmann in Lille werden zur Zeit Versuche über die erwähnte Ammoniakerzeugung angestellt [2]). Auch die Bildung des Ammoniaks in den mit Steinkohlen betriebenen Hohöfen ist bei dieser Gelegenheit anzuführen; wenn man in Betracht zieht, dass nach Bunsen und Playfair [3]) der Alfreton-Hohofen täglich mindestens 224,7 Pfd. Cyankalium erzeugt, und in demselben Hohofen aus den Gichtgasen täglich $2^{14}/_{100}$ Ctr. Salmiak als Nebenprodukt ohne erhebliche Kostenerhöhung des Betriebes und ohne die mindeste Störung des Eisenprocesses gewonnen werden können, so liegt die Vermuthung nahe, dass dieses Ammoniak ein Zersetzungsprodukt der während des Hohofenprocesses sich bildenden Cyanüre sei.

1) Jahresbericht 1860 p. 196 und 213; 1861 p. 213; 1863 p. 272.

2) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 62 und die von Pauline Kopp besorgte französische Uebersetzung des Hofmann'schen Berichtes im Moniteur scientif. 1864 p. 206.

3) Journ. f. prakt. Chemie XLII p. 390 u. 394.

§. 135.

II. Organische Quellen des Ammoniaks.

Weit wichtiger für den Techniker als die anorganischen Bildungsweisen des Ammoniaks sind die organischen Quellen, unter denen 8) die Steinkohle oben an steht. Die Steinkohle giebt ihren Stickstoff, welcher im Durchschnitte 0,75 Proc. vom Gewicht der lufttrocknen Kohle ausmacht, als Ammoniak bei drei Anwendungen der Kohle ab, nämlich

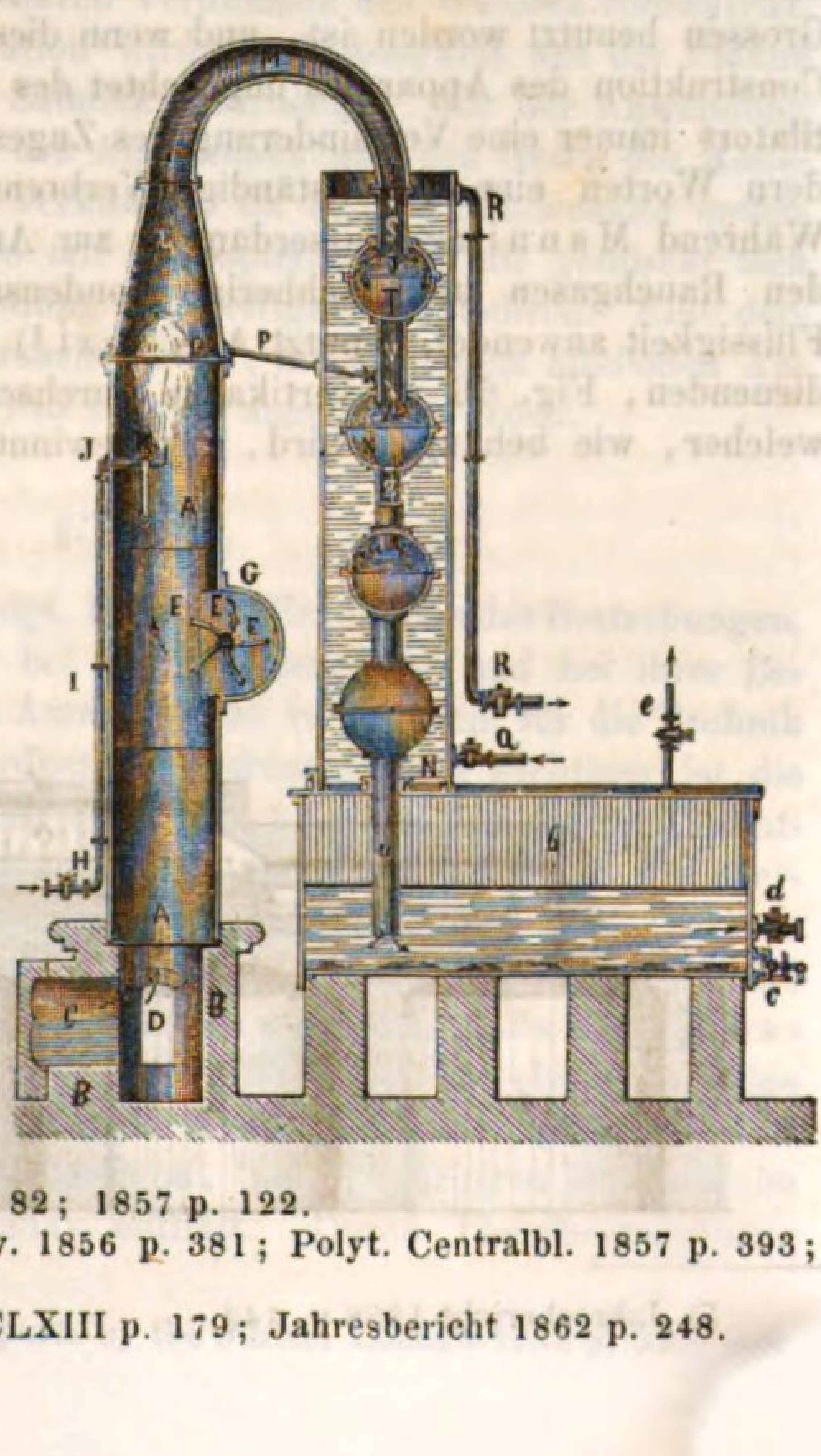
α) bei der trocknen Destillation behufs der Leuchtgasbereitung, wo das Ammoniak in dem Condensations- oder Gaswasser auftritt, welches im Wesentlichen eine wässerige Lösung von Ammonsesquicarbonat ist. Diese Quelle des Ammoniaks ist eine ungemein reichliche. In London allein destillirt man jährlich 1 Million Tonnen Steinkohle zur Leuchtgasfabrikation; nimmt man an, dass aller Stickstoff als Salmiak gewonnen werden könne, so erhält man gegen 194,460 Ctr. davon als jährliches Produkt. Die Beschreibung der Verarbeitung des Condensationswassers der Gasfabriken auf Ammoniaksalze folgt weiter unten;

β) bei der Ueberführung der Steinkohle in Koks bildet sich selbstverständlich ebenfalls Ammoniak, welches man neuerdings ebenfalls in Ammoniaksalze überzuführen gesucht hat. Nach zahlreichen erfolglos gebliebenen Versuchen ist es in jüngster Zeit auf den grossen Kokswerken in Alais in Frankreich gelungen, Ammoniaksalze mit Vortheil zu gewinnen. Auch in den Kokswerken der *Société de carbonisation de la Loire* bei St. Etienne werden in dem Knab'schen Koksofen grosse Mengen von Ammoniaksalzen gewonnen. Es sei bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, dass bei der immer noch im Steigen begriffenen Wichtigkeit der Theerfarben die ältere Methode der Koksbereitung verlassen und ein neues Verfahren eingeführt werden sollte, welches die Gewinnung des der Theerfarbenindustrie unentbehrlichen Benzols gestattet und die der Ammoniaksalze erleichtert;

γ) bei der Verbrennung der Steinkohlen als Brennmaterial entweicht ein Theil des Stickstoffs derselben als Ammoniak. Obgleich die Bedingungen, unter denen die Steinkohle unter einer Feuerung am vollständigsten und besten verbrennt, gerade diejenigen sind, bei denen die Bildung des Ammoniaks verhütet wird, und die Condensation des Ammoniaks aus den Rauchgasen auf grosse Schwierigkeiten stösst, so liegen doch vielfache Versuche vor, das für die Technik so überaus wichtige Problem zu lösen. Eine Entziehung des Ammoniaks aus den Verbrennungsgasen dadurch, dass man dieselben über Gyps, Eisenvitriol, Manganchlorür, verwitterte Braunkohle u. dgl. leitet, bietet Schwierig-

keiten dar, es scheint daher nach R. Wagner's Vorschlage [1]) vortheilhafter, sogleich bei der Verbrennung der Steinkohle dahin zu streben, dass das Ammoniak in den Verbrennungsgasen in Form eines leicht condensirbaren Salzes, z. B. von Salmiak, enthalten sei. Es werden zu dem Ende die Kohlen mit einer Lösung von Chlormagnesium befeuchtet, wozu Mutterlauge der Salinen oder der Verarbeitung des Carnallits Anwendung finden kann. Die bei der Verbrennungstemperatur aus dem Chlormagnesium sich entwickelnde Salzsäure verbindet sich mit dem gleichzeitig entstandenen Ammoniak zu Salmiak. Die Verbrennungsgase werden aus dem Rauchfange in eine Kammer geleitet, vielleicht unter Mitwirkung eines Exhaustors, worin sich der Salmiak absetzt, der durch Sublimation gereinigt wird. Kuhlmann [2]) liess die aus dem zum Brennen der Knochen dienenden Ofen austretenden, mit den Verbrennungsgasen der Steinkohlen gemischten Dämpfe, bevor sie in den Schornstein gelangten, durch einen grossen steinernen Behälter strömen, in welchem durch eine Art Schöpfrad beständig Chlormanganlösung gehoben und in Regenform ausgegossen wurde. Die salmiakhaltige Flüssigkeit wurde auf Salmiak verarbeitet. Das Resultat entsprach jedoch nicht den gehegten Erwartungen, da der sich schnell absetzende Russ der Absorption Hindernisse bereitete. Günstigere Ergebnisse wurden in dem von Manning [3]) construirten, auf Wagner's Ideen fussenden Apparat (Fig. 65) erzielt. Der Rauch oder die sonstigen auszunutzenden Gase treten durch den horizontalen Canal CD in dem gemauerten Unterbau in den eisernen Schlot A, in welchem erforderlichen Falles durch den Exhaustor E ein künstlicher Zug her-

Fig. 65.



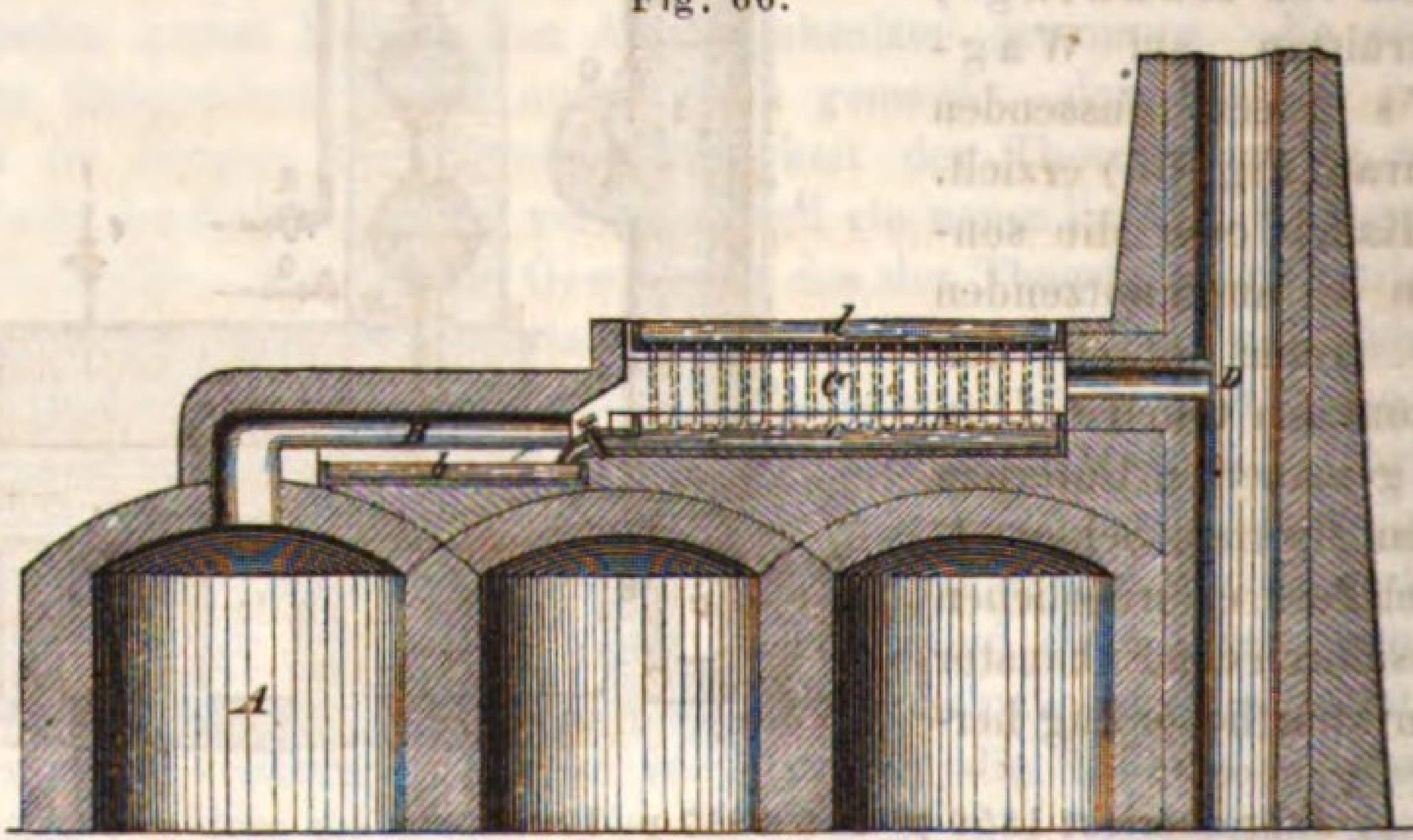
1) Jahresbericht 1856 p. 82; 1857 p. 122.

2) Journ. de pharm. Nov. 1856 p. 381; Polyt. Centralbl. 1857 p. 393; Jahresbericht 1857 p. 123.

3) Dingl. polyt. Journ. CLXIII p. 179; Jahresbericht 1862 p. 248.

vorgebracht wird. Man bedarf des Exhaustors namentlich bei Beginn des Feuers, doch reicht meist die Wirkung des bei *H* einströmenden Dampfes aus, die durch den Dampfstrahl emporgerissenen Gase gehen durch das Rohr *M* in die Condensatoren, welche in dem grossen Kühlgefässe *N* angebracht sind. *O* ist eine kreisförmige Rinne, welche im Innern um das Rauchrohr geht und etwa verdichtete Flüssigkeit sammelt und durch das Rohr *P* nach dem Condensator leitet. Der Kühlapparat *N* erhält durch *Q* immer kaltes Wasser, während das erwärmte durch das Rohr *R* abfliesst. Das Ende der Röhre *M* reicht noch etwas in das erste Condensirgefäss *T* und ist mit einer convexen Scheibe *U* verbunden, welche dazu dient, die Dämpfe und Gase auszubreiten. Aus *T* geht der Strom weiter nach dem zweiten Condensator *X* und von da in den dritten und vierten. Das untere Rohr *a* tritt durch eine Stopfbüchse am Boden von *N* in das Reservoir *b*, in welchem sich die verdichtete Ammoniakflüssigkeit ansammelt. Durch das Mannloch *c* werden die festen Substanzen entfernt, durch den Hahn *d* die Ammoniakflüssigkeit. Zur Ableitung der nicht verdichteten Gase dient der Hahn *e*. Es ist nicht bekannt geworden, ob der Manning'sche Apparat irgendwo im Grossen benutzt worden ist, und wenn dies der Fall war, so wird die Construktion des Apparates ungeachtet des Dampfstromes und des Ventilators immer eine Verminderung des Zuges in der Feuerung, mit andern Worten eine unvollständige Verbrennung zur Folge haben. — Während Manning Wasserdämpfe zur Aufnahme des Ammoniak aus den Rauchgasen und nachherige Condensation der ammoniakalischen Flüssigkeit anwendet, benutzt A. Künzi[1]) bei seinem, gleichen Zwecken dienenden, Fig. 66 im vertikalen Durchschnitt abgebildeten Apparat, welcher, wie behauptet wird, zur Gewinnung des Ammoniaks aus den

Fig. 66.



1) Jahresbericht 1858 p. 143.

aus einem Koksofen abziehenden Gasen angewendet werden soll, die Absorption durch Salzsäure. Die flüchtigen Stoffe, die aus dem Koksofen *A* entweichen, strömen in die Kammer *B*, in welcher sich eine mit schwacher Salzsäure gefüllte Pfanne *b* befindet. Ein Theil des Ammoniakgehaltes wird von der Salzsäure absorbirt und zwar theils an der Oberfläche der flüssigen Säure, theils von den sich bildenden Säuredämpfen. Die auf diese Weise zum Theil vom Ammoniak befreiten Dämpfe und Gase gehen dann in die zweite Kammer *C*, deren Boden gleichfalls mit einer Bleipfanne *c* bedeckt und über welcher eine andere kleinere Pfanne *d* mit durchlöchertem Boden angebracht ist. Die in letzterer befindliche verdünnte Salzsäure tropft durch den Raum *C* in die Pfanne *c* und kommt dabei mit den Gasen in innige Berührung, wodurch der Rest des Ammoniaks entzogen wird. Die Gase und Dämpfe gelangen bei *D* in den Schornstein. Die in der Pfanne *c* sich ansammelnde Flüssigkeit wird immer wieder in die Pfanne *d* gepumpt. Sobald die Salzsäure in der Kammer *C* zum Theil gesättigt ist, lässt man sie durch einen Hahn in die Pfanne *b* der Kammer *B* fliessen. Hier wird die Säure vollends gesättigt und die Flüssigkeit durch Verdunsten des Wassers concentrirt. Nach hinreichender Concentration wird die Flüssigkeit aus der Pfanne *b* abgezogen und weiter auf Salmiak verarbeitet. Mit der Anwendung dieses Ofens zur Gewinnung des Ammoniaks aus den Gasen der Koksöfen ist eine gewisse Gefahr verknüpft, da in dem Condensator unverbrannte Kohlenwasserstoffgase mit atmosphärischer Luft gemischt sich befinden, die bei ihrer Entzündung mit Heftigkeit explodiren. Eine derartige Explosion fand bei Versuchen statt, die mit einem ähnlichen Apparat von Delperdange[1]) in Belgien angestellt wurden.

§. 136.

Wie aus Vorstehendem folgt, haben die Ergebnisse der Bestrebungen, den Stickstoff der Steinkohle bei der Koksbereitung und bei ihrer Benutzung als Brennmaterial als Ammoniak zu verwerthen, für die Technik der Gegenwart nur untergeordnete Bedeutung, desto wichtiger ist die trockne Destillation der Steinkohle zum Zwecke der Leuchtgasbereitung, welche die hauptsächlichste Ammoniakquelle ist, die überhaupt existirt. Bei der Destillation der Steinkohle bilden sich ausser den gasigen Produkten, die das Leuchtgas ausmachen, Dämpfe, die nach ihrer Verdichtung als Theer und als Gas- oder Condensationswasser auftreten. Letzteres ist im Wesentlichen eine wässerige Lösung von anderthalb-kohlensaurem Ammoniak, welches ausserdem noch Schwefelammon und Cyanammon, neben geringen Mengen von Schwefelcyanammon und Salmiak enthält. Durch Theerbestandtheile

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 58.

ist es ferner stets gefärbt und verunreinigt. Der Gehalt an Ammoniak ist selbstverständlich kein constanter; derselbe hängt ab von dem Feuchtigkeitsgrade der Gaskohlen, dem Stickstoffgehalte derselben und der bei der Destillation eingehaltenen Temperatur. Je höher letztere ist und je länger dieselbe einwirkt, desto mehr wird der Stickstoff der Steinkohle als Ammoniak auftreten, während er ausserdem zum Theil als Anilin, Chinolin, Lepidin u. s. w., zum Theil auch als Cyan auftritt. In der Steinkohle in dem Zustande (mit etwa 5 Proc. hygroskopischem Wasser), wie sie in den Gasfabriken Anwendung findet, ist 0,75 Proc. Stickstoff enthalten. 100 Kilogr. einer solchen Steinkohle können demnach unter den günstigsten Verhältnissen nur 0,91 Kilogr. Ammoniak liefern [1]). Im Durchschnitt hat man gefunden, dass 1 Kubikmeter Gaswasser wenigstens 50 Kilogr. trocknes schwefelsaures Ammoniak giebt, so dass zur Herstellung von 100 Kilogr. dieses Salzes 20 Hektoliter (= 40 Ctr.) Gaswasser erforderlich sind. Nach den Angaben des Gastechnikers Clegg liefert 1 Tonne (= 42 engl. Kubikfuss Rauminhalt und 1120 Kilogr. Gewicht) Gaskohle von Newcastle gegen 45 Liter Condensationswasser, von welchem 1 Hektoliter 7,4 bis 8,1 Kilogr. schwefelsaures Ammoniak giebt.

Das Ammoniak des Gaswassers lässt sich auf verschiedene Weise gewinnen. Dort, wo man Absatzquellen für unreinen Salmiak (oder schwefelsaures Ammoniak) und billiges Brennmaterial hat, kann man das Gaswasser direct mit Salzsäure neutralisiren und die Flüssigkeit dann verdampfen. Ein solches Verfahren findet z. B. in einer Salmiakfabrik zu Liverpool statt, in welcher man auf folgende Weise verfährt: Man sammelt das Gaswasser in grossen unterirdischen Cisternen, welche 100,000 Gallons (= 4543 Hektoliter) und mehr fassen, und pumpt es aus diesen Reservoirs in grosse Bottiche von 14 bis 18,000 Gallonen Capacität, in welchen man es mit Salzsäure versetzt. Auf 10 Liter Ammoniakwasser rechnet man 1 bis 1,5 Kilogr. concentrirter Salzsäure. Die Mischung geschieht mittelst eines durch Dampf bewegten Rührapparates. Das hierbei in reichlicher Menge entweichende Schwefelwasserstoffgas entweicht durch eine vom Deckel des Bottichs ausgehende Röhre und mündet unter dem Roste einer Dampfkesselfeuerung. Die Flüssigkeit muss deutlich sauer reagiren. Damit die Theerbestandtheile sich abscheiden, bleibt die Flüssigkeit einige Tage lang sich selbst überlassen und gelangt dann durch Rinnen in Abdampfungspfannen, aus zusammengenieteten eisernen Platten bestehend, in welchen man sie bis zu 1,25 spec. Gewicht verdampft. Die freie Säure wird, ehe die Lauge

1) Nach A. W. Hofmann (Report by the Juries, London 1863 p. 57) giebt die Steinkohle bei der Destillation sogar nur $^1/_3$ ihres Stickstoffs ab, $^2/_3$ davon bleiben in dem Koks. Genaue Versuche in dieser Richtung liegen jedoch nicht vor.

in die Pfannen fliesst, durch Kalkmilch, Kreide oder Ammoniakwasser abgestumpft. Aus den Abdampfpfannen kommt die Lauge in die Krystallisirbottiche. In der erwähnten Fabrik stellt man während der kalten Jahreszeit wöchentlich gegen 300 Ctr. Rohsalmiak dar.

In den meisten Fällen wird das Gaswasser einer Dampfdestillation unterworfen, um das kohlensaure Ammoniak daraus zu entfernen, welches entweder auf schwefelsaures Ammoniak (wie bei dem von Mallet construirten Apparat) oder auf Salmiakgeist (wie bei der Vorrichtung Rose's) verarbeitet wird.

Der Apparat Mallet's, der in mehreren grösseren Gasfabriken angewendet wird und Fig. 67 im Vertikaldurchschnitte dargestellt ist, gründet sich darauf, dass Wasserdampf in grosse mit Gaswasser angefüllte Gefässe geleitet wird, aus denen er das reine oder kohlensaure Ammoniak, je nachdem man vorher Kalk zusetzt oder nicht, austreibt, welches in eine saure Flüssigkeit gelangt, wodurch es in schwefelsaures Ammoniak übergeführt wird. Er besteht aus zwei (oder drei) staffelförmig über einander stehenden Kesseln *A* und *B* aus starkem Eisenblech. *A* steht direct über der Feuerung und ist am Deckel mit einem Bleirohr *c* versehen, welches in die Flüssigkeit des zweiten eingemauerten Kessels *B* taucht, welcher nach und nach erwärmt wird. Jeder Kessel ist mit einem Mannloch *b* und *e* und mit einem Rührapparat *a* und *a'* versehen. Die beiden Kessel *A* und *B* stehen unter sich ausser durch das Rohr *c* auch noch durch das Rohr *d* in Verbindung, durch welches das erschöpfte Gaswasser aus *B* nach *A* gelangen kann, um aus *A* durch ein mit Hahn versehenes Rohr (in der Zeichnung nicht sichtbar) abzufliessen. Die beiden Kessel werden mit Gaswasser unter Zusatz von Kalkmilch angefüllt. Es wird das Ammoniak frei und es bilden sich kohlensaurer Kalk und Schwefelcalcium, welche nach dem Austreiben des Ammoniaks in dem Wasser zurückbleiben. Die zu behandelnden Gaswässer gelangen schon vorgewärmt mittelst des Rohres *h* aus dem Kühlapparat *D* in die beiden Kessel. Der Kühlapparat *D* wird durch die Trichterröhre *g* aus dem Reservoir *E* gespeist. Das aus dem Kessel *A* sich entwickelnde Ammoniakgas geht nebst einem Dampfstrom in den Kessel *B*, erwärmt das daselbst befindliche Gaswasser und treibt das Ammoniak aus demselben aus. Das Gas geht aus *B* durch das Rohr *c'* in den Waschapparat und von da in den Kühlapparat *D*, in welchem mit Gaswasser gekühlt wird, und zuletzt in den Kühlapparat *F*, den man mit gewöhnlichem Wasser kühlt. Das in beiden Kühlapparaten condensirte Wasser und das Ammoniakgas gelangen in das Gefäss *G*, aus welchem die Pumpe *R* die Flüssigkeit in das Waschgefäss *C* führt, aus welchem es von Zeit zu Zeit in den Kessel *B* abgelassen wird, um das Ammoniak ein zweites Mal auszutreiben. Das nicht verdichtete Ammoniakgas geht aus dem Gefässe *G* in einen Woulf'schen Apparat. Die erste Flasche *H* enthält Olivenöl, welches

die dem Ammoniak beigemengten Kohlenwasserstoffe zurückhalten soll, die Flasche *I* Natronlauge, um das Gas von allen fremden Körpern zu befreien, die letzte Flasche endlich ist zur Hälfte mit reinem Wasser

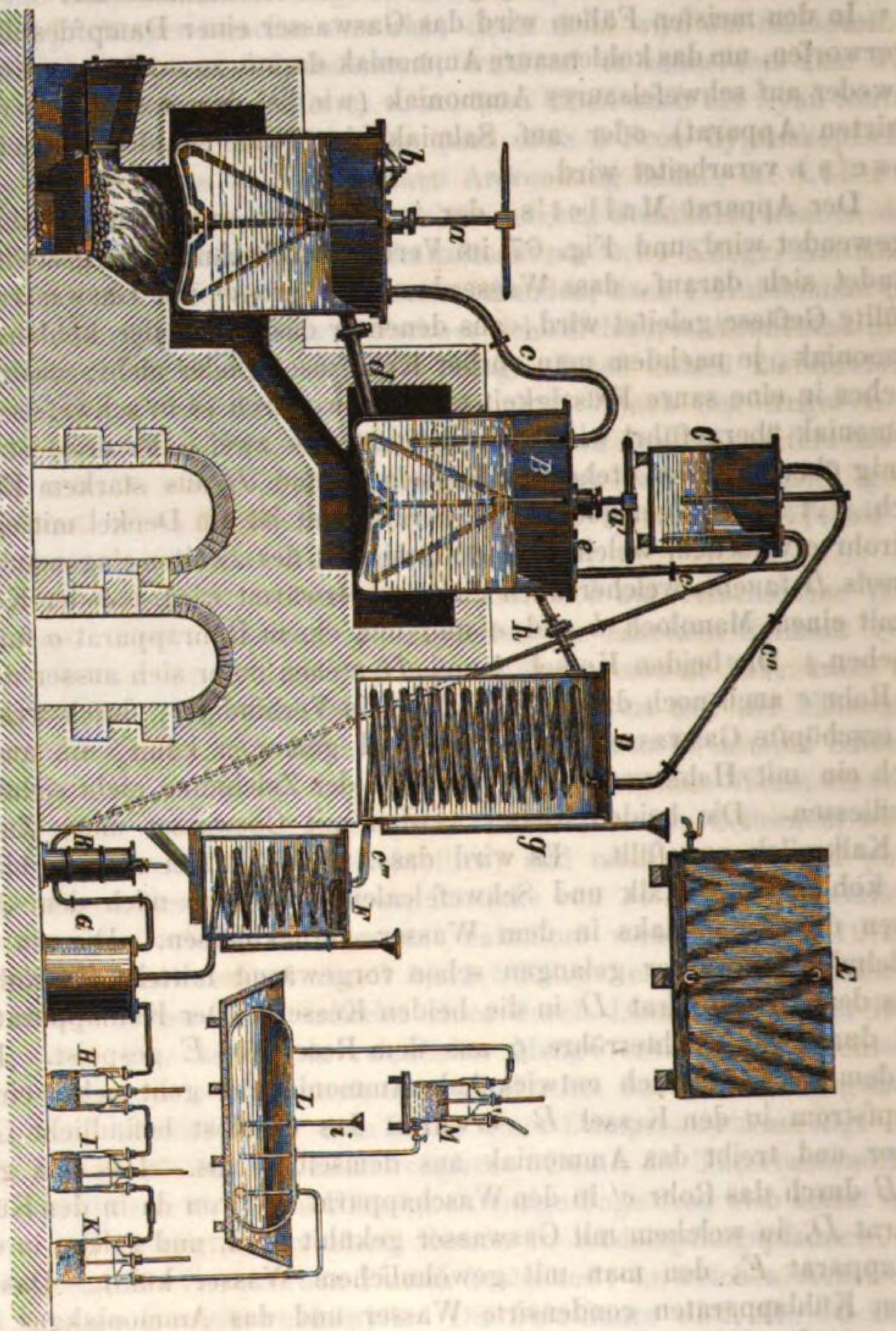


Fig. 67.

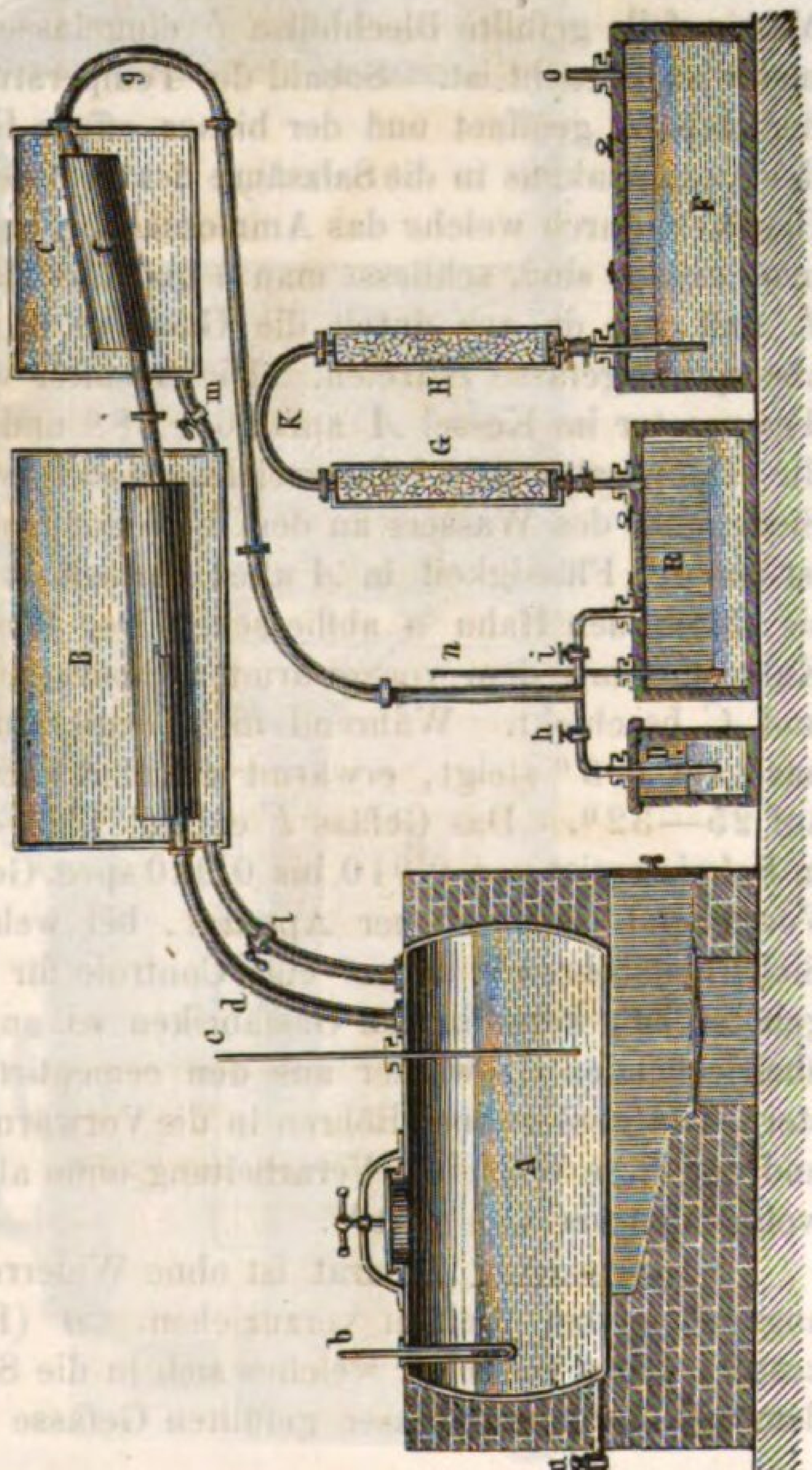
angefüllt. Aus dieser letzten Waschflasche geht das Ammoniakgas in ein grosses, mit Blei ausgefüttertes Gefäss *L*, welches verdünnte Schwefelsäure, wenn man schwefelsaures Ammoniak darstellen will, oder Wasser enthält, wenn man Salmiakgeist darzustellen beabsichtigt. Das Gefäss

L wird mit kaltem Wasser gekühlt und ist mit einer Trichterröhre *i* zum Einfüllen der Säure und mit einem Rohre versehen, welches das nicht absorbirte Gas in das mit Wasser gefüllte Gefäss führt. Der Inhalt des Sättigungsgefässes *L* wird nach geschehener Neutralisation zum Krystallisiren verdampft [1]).

§. 137.

Handelt es sich um die Darstellung von Salmiakgeist, so kann der von Rose in Schöningen bei Braunschweig construirte Apparat [2]), welcher in Fig. 68 im vertikalen Durchschnitt abgebildet ist, empfohlen werden. Dieser Apparat besteht aus dem direct erhitzten Kessel *A*, den Vorwärmern *B* und *C*, welche durch die Verdichtungsröhren *d*, *e* und *f* erhitzt werden, ferner aus den durch die Leitung *g* mit den Condensatoren verbundenen Absorptionsgefässen *D*, *E* und *F*, von welchen die beiden letzteren durch die Gasfilter *G* und *H* mit einander in Verbindung stehen. Das vorgewärmte Gaswasser in *B* und *C* kann durch die mit Hähnen versehenen Röhren *m* und *l* in den Kessel geleitet werden, während das kalte Gaswasser nicht in den Kessel, sondern stets in die beiden Kühlapparate *B* und *C* kommt. Der Kessel

Fig. 68.



1) Payen giebt in seiner Chimie industrielle (Paris 1859) Tome II p. 675 eine Berechnung der Gestehungskosten des Ammoniaks in Mallet's Apparat.

2) Vergl. H. Fleck in Bolley's Handb. d. chem. Technologie Bd. II Gruppe 2 p. 149—151.

wird mit $^2/_3$ seines Volumens an Gaswasser und $^1/_3$ Kalkhydrat beschickt. Die blechernen Gasfilter *G* und *H* sind durch Bleirohr mit einander verbunden und mit frisch ausgeglühter Holzkohle beschickt, welche aus dem durchgehenden Gase alle brenzlichen Stoffe aufnimmt. Von den Absorptionsgefässen enthält *D* Salzsäure, dagegen *E* und *F* reines Wasser. Nachdem Kessel, Vorwärmer und Absorptionsgefässe beschickt und die Gasfilter aufgesetzt sind, beginnt die Feuerung unter dem Kessel *A*; das mit Wasserdampf gemischte Ammoniakgas verliert in den Condensatoren *e* und *f* einen Theil seines Wassers, welches in den Kessel zurückläuft. In die Flüssigkeit im Kessel ist eine mit Messingfeile gefüllte Blechhülse *b* eingelassen, in welcher ein Thermometer angebracht ist. Sobald die Temperatur 92—94 ° C. zeigt, wird der Hahn *h* geöffnet und der bisher offene Hahn *i* geschlossen, damit das Ammoniakgas in die Salzsäure des Gefässes *D* ströme. Nachdem die Gasfilter, durch welche das Ammoniakgas bisher gereinigt wurde, durch neue ersetzt sind, schliesst man *h* und lässt das Gas wieder durch *i* nach *E* und von da aus durch die Gasfilter *G* und *H* nach dem Hauptabsorptionsgefässe *F* treten. Die Gasfilter werden erneuert, sobald die Temperatur im Kessel *A* auf 96 °, 98 ° und 100 ° gestiegen ist. Hat die Temperatur 103 ° C. erreicht (dabei ist vorausgesetzt, dass der Siedepunkt des Wassers an dem betreffenden Orte = 100 ° C. ist), so ist aus der Flüssigkeit in *A* alles Ammoniak entwichen und man lässt sie durch den Hahn *a* abfliessen. Der Kessel wird von Neuem mit Kalk und mit dem vorgewärmten Gaswasser aus den Vorwärmern *B* und *C* beschickt. Während die Temperatur im Kessel *A* nach und nach auf 103 ° steigt, erwärmt sich der Vorwärmer *B* auf 90 ° und *C* auf 25—32 °. Das Gefäss *F* enthält 150—120 Liter Wasser, welche in Salmiakgeist von 0,910 bis 0,920 spec. Gewicht übergeführt werden. Vorstehend beschriebener Apparat, bei welchem durch die gläsernen Sicherheitsröhren *c* und *n* eine Controle für die Grösse des Gasdruckes geboten ist, kann in den Gasfabriken so angebracht werden, dass die übelriechenden Gaswässer aus den cementirten und verschlossenen Cisternen in gusseisernen Röhren in die Vorwärmer geleitet werden können und auf diese Weise die Verarbeitung ohne alle Belästigung für die Umwohnenden vor sich geht[1]).

Vorstehendem Apparat ist ohne Widerrede der von G. Lunge[2]) angegebene bei Weitem vorzuziehen. *a* (Fig. 69) ist der Destillirkessel, *b* das Gasrohr, welches sich in die Schlange *c* fortsetzt, die in dem mit Ammoniakwasser gefüllten Gefässe *d* aus Eisenblech (besser

1) Eine lesenswerthe Abhandlung über die Gewinnung von Ammoniak aus dem Leuchtgase ist die von Schilling in Dingl. polyt. Journ. CXLVIII p. 60; im Auszuge Jahresbericht 1858 p. 143.

2) G. Lunge, Jahresbericht 1867 p. 228.

als von Holz, ausser wenn dieses mit Blei ausgelegt ist) liegt. Das Rohr *e* mit Hahn gestattet es, den Inhalt von *d* nach *a* fliessen zu lassen, wenn dieses nach Beendigung der Arbeit entleert worden ist. Das Ablassrohr *f* ist so angebracht, dass es nicht leicht durch den Kalk

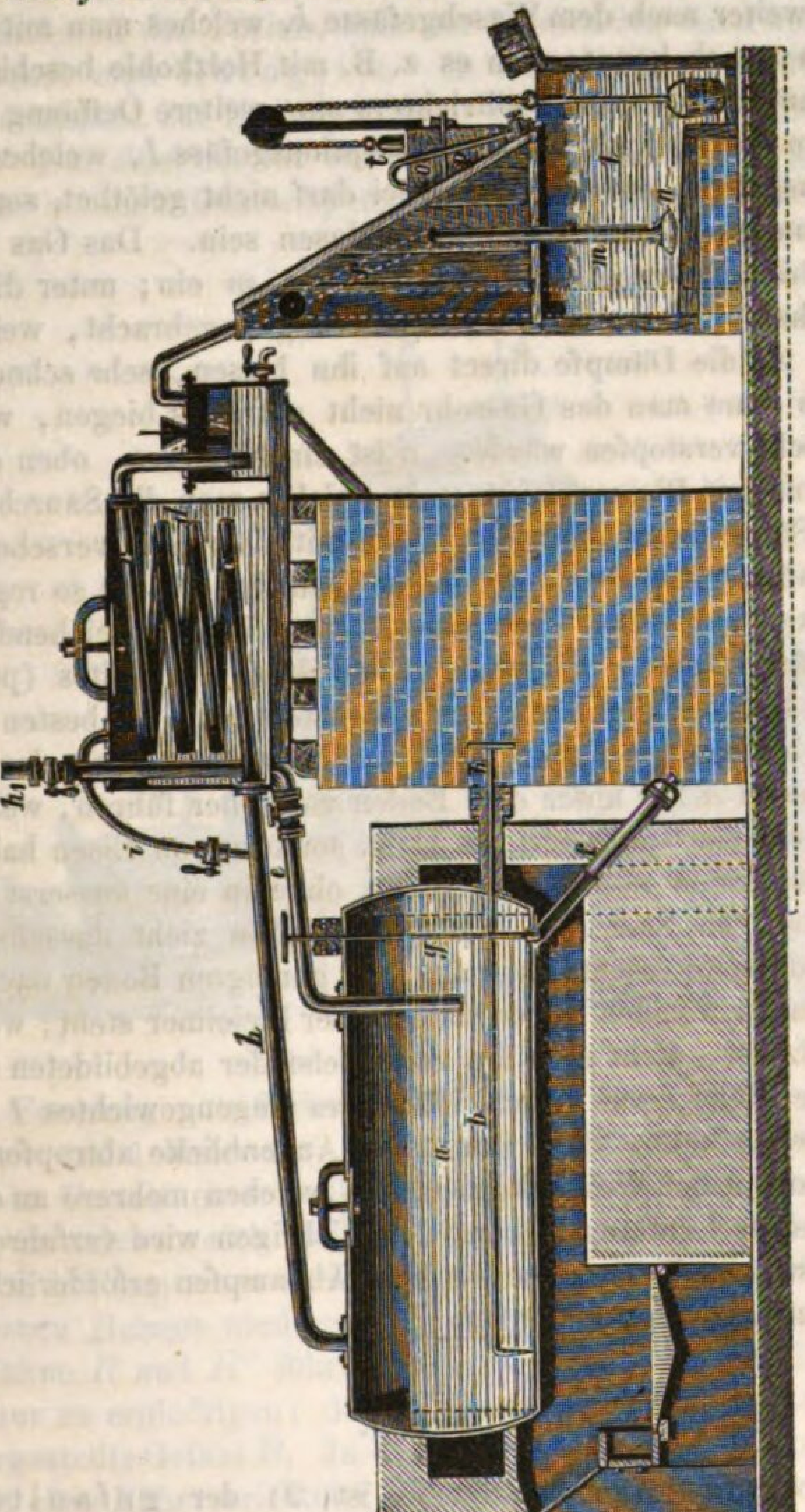


Fig. 69.

verstopft und jedenfalls ohne Schwierigkeit gereinigt werden kann. *g* ist das Kegel- oder Kugelventil, welches während der Arbeit das Ablassrohr *f* verschliesst. Der rechenförmige Rührer *h* dient dazu, um den Kalk nicht am Boden anbrennen zu lassen und ihn vor dem Ablassen

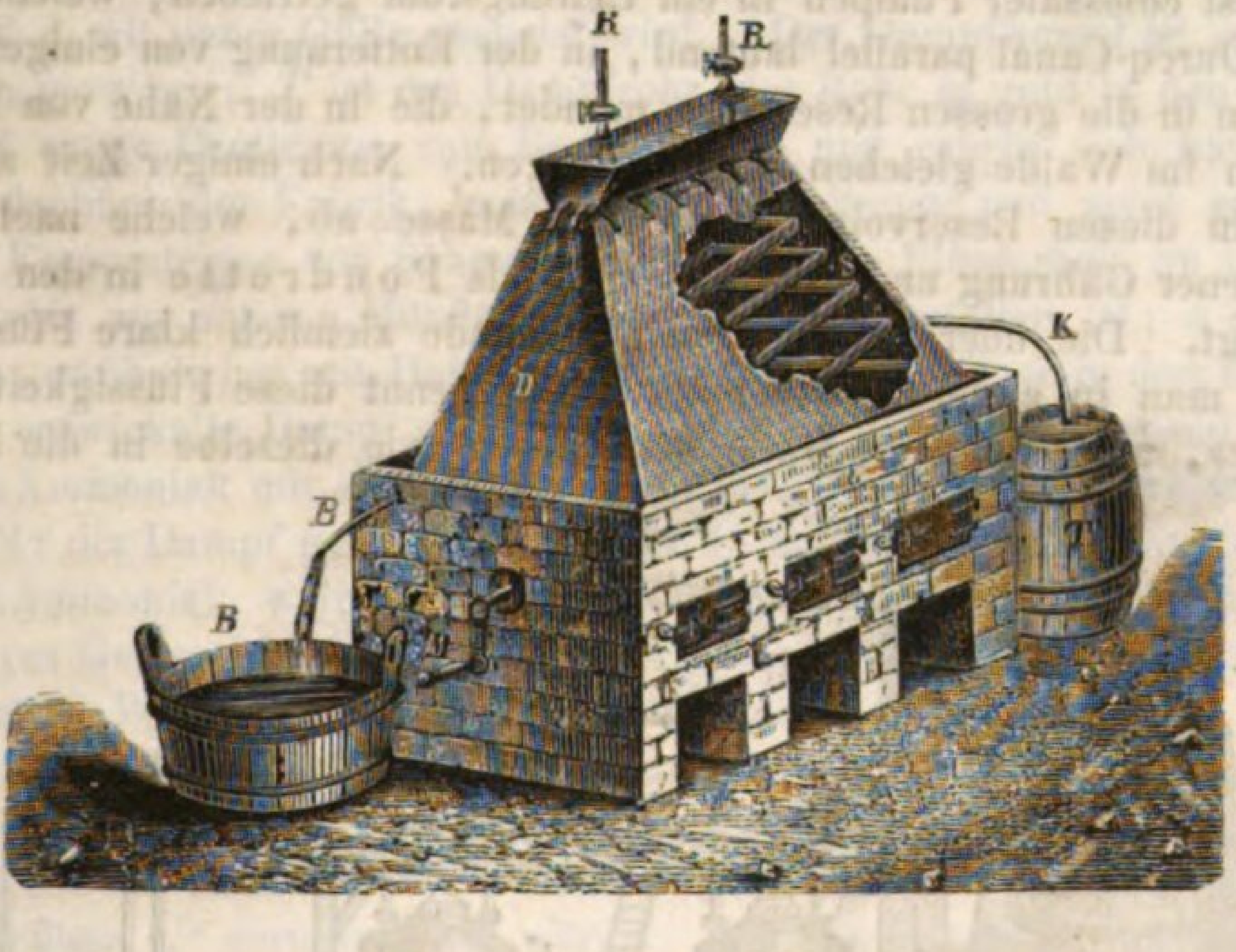
aufzurühren. h_1 ist das Füllrohr für das Gefäss *d*. Man bemerke auch das Verbindungsrohr *i*, dessen Hahn geöffnet wird, wenn die Flüssigkeit in *d* zu heiss wird und Dämpfe entbindet; diese gehen dann durch *i* nach *b* und *c*, gemeinschaftlich mit den Dämpfen aus dem Kessel *a*. Sie gehen weiter nach dem Waschgefässe *k*, welches man mit Kalkmilch füllen kann; auch könnte man es z. B. mit Holzkohle beschicken, man müsste dann nur statt des Fülltrichters eine weitere Oeffnung anbringen. Dann gehen die Dämpfe in das Absorptionsgefäss *l*, welches aus Holz, mit Blei ausgelegt, besteht. Das Blei darf nicht gelöthet, sondern muss mit der Knallgasflamme zusammengeblasen sein. Das Gas tritt durch das unten trichterförmig erweiterte Bleirohr *m* ein; unter diesem steht eine Bleischale. Diese ist als Verbesserung angebracht, weil der Bleiboden da, wo die Dämpfe direct auf ihn blasen, sehr schnell zerstört wird; auch kann man das Gasrohr nicht aufwärts biegen, weil es sich dann zu leicht verstopfen würde. *o* ist ein kleineres, oben offenes Gefäss von Holz mit Bleiverkleidung, in welches man die Säureballons ausleert; die Säure fliesst dann durch den mit Thonhahn versehenen Heber *p* in das Saturationsgefäss *l* ab, indem man ihre Menge so regulirt, dass die Flüssigkeit nur immer eben sauer bleibt. Die entweichenden Dämpfe werden in der Haube *r* aufgefangen und durch ein weites (punktirt angegebenes) Rohr in den nächsten Schornsteinzug, am besten aber noch durch ein brennendes Feuer geführt. Man kann auch den Zugcanal von dem Kessel *a* her unter dem Boden von *l* her führen, welcher dann natürlich nicht eine Unterlage von Holz, sondern von Eisen haben muss; aber dies ist kaum nöthig, da schon ohnehin eine äusserst reichliche Ausscheidung von Salz in *l* stattfindet. Man zieht dasselbe von der offenen Vorderseite (rechts) aus auf dem geneigten Boden nach der Vertiefung *s* hin, in welcher ein durchlöcherter Bleieimer steht; wenn dieser voll von Salz ist, zieht man ihn vermittelst der abgebildeten Kette und Rolle in die Höhe, was durch Hülfe des Gegengewichtes *t* ohne alle Mühe geschehen kann, lässt ihn einige Augenblicke abtropfen und entleert ihn dann in den Weidenkorb *u*, von welchen mehrere an der Seitenwand das Gefäss *l* entlang stehen. Im Uebrigen wird verfahren wie bei dem Apparate von Rose, nur ist kein Abdampfen erforderlich, da alle Mutterlaugen nach *l* zurücklaufen.

§. 138.

Eine wichtige Ammoniakquelle ist 9) der gefaulte Harn. Wenn stickstoffhaltige organische Körper der Fäulniss unterliegen, so bildet sich stets Ammoniak und zwar, wenn der organische Körper eine Proteïnsubstanz war, zum Theil als kohlensaures Ammoniak, zum Theil als Schwefelammon. War dagegen der organische Körper schwefelfrei, und nur solche können zur Herstellung des Ammoniaks Verwendung

finden, so bildet sich nur kohlensaures Ammoniak. Dies ist der Fall bei der Fäulniss des Harnes, wo der Harnstoff $Є_2H_8N_4Θ_2$ unter Wasseraufnahme in kohlensaures Ammoniak übergeht. Der gefaulte Harn wird entweder für sich benutzt, so z. B. zum Entschweissen der Wolle und zum Entfetten des Tuches, oder der Destillation unterworfen. Das Destillat nennt man Harngeist. In früherer Zeit wendete man in Südwestdeutschland zur Harndestillation den Fig. 70 dargestellten Apparat an. Derselbe besteht aus einer halbcylindrischen gusseisernen Pfanne, die in einem Ofen eingemauert ist und unter welcher sich zwei

Fig. 70.

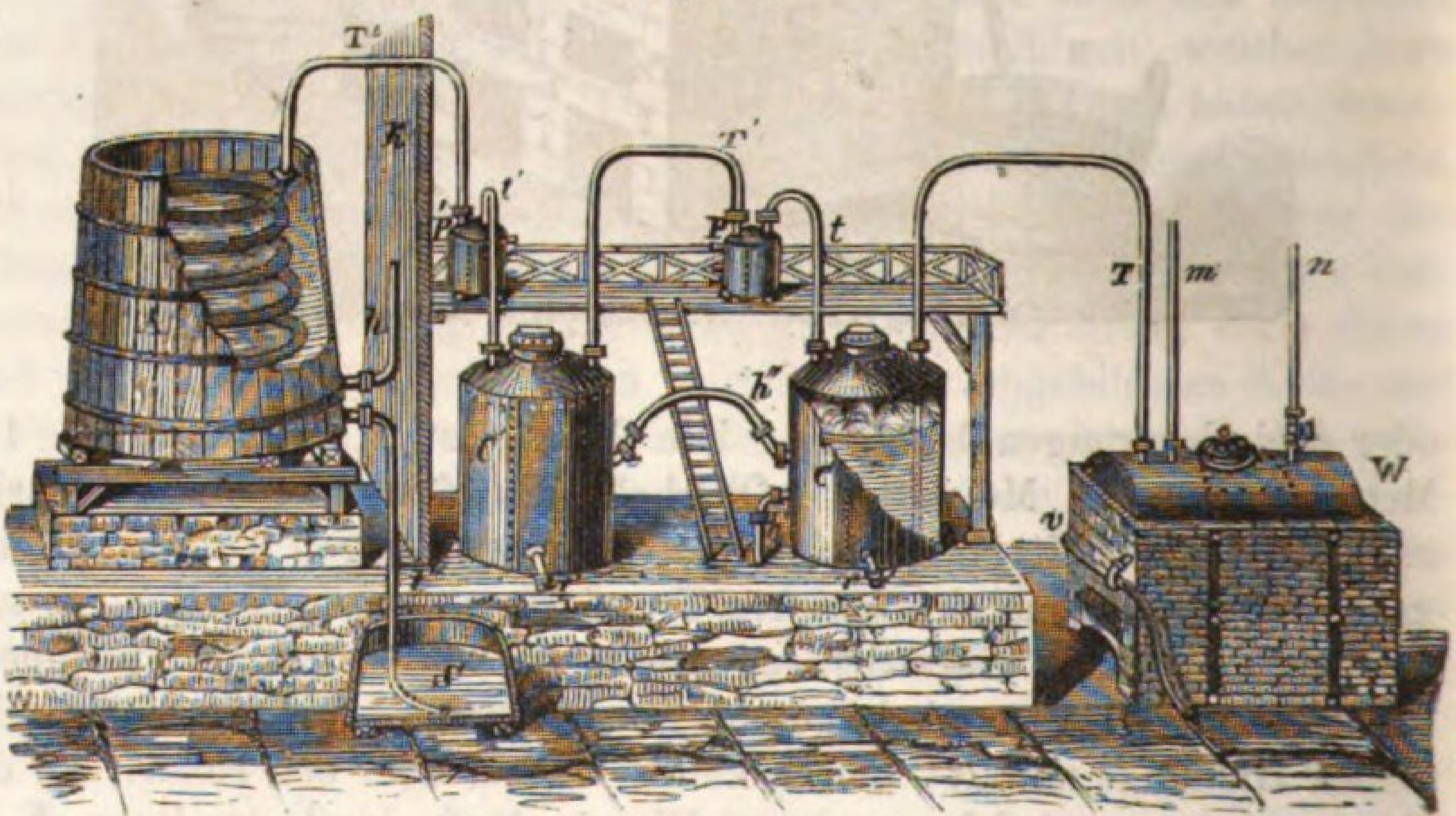


oder drei Feuerungen befinden. Die Pfanne ist 1,5 Meter lang, 1,1 Meter breit und 1 Meter tief. Oberhalb der Pfanne ist eine Art Helm aus Blei in Gestalt eines aufgelötheten spitzwinkligen Daches *D* angebracht, in welchem sich kleinere Tropfrinnen an den Wänden, so wie in der Mitte in Form eines Schlangenrohrs *S* befinden, um die im Innern des bleiernen Helmes niedergeschlagenen Dämpfe zu sammeln. Die beiden Hähne *R* und *R'* führen kaltes Wasser über den Helm, um die Temperatur zu erniedrigen; dieses Wasser läuft durch das Rohr *E* in das untergestellte Gefäss *B*. In der Pfanne befindet sich eine horizontale Welle mit einer Rührvorrichtung *M*, um das beim Beginn der Destillation starke Aufschäumen zu verhüten und das Abdampfen zu befördern. Beim Gebrauch des Apparates beschickt man die Pfanne mit 1 Kubikmeter (gegen 40 Kubikfuss) des gefaulten Harnes und fängt an so mässig zu feuern, dass die Flüssigkeit kaum ins Sieden kommt und die Destillation acht Stunden dauert. Sobald die Temperatur sich steigert,

verflüchtigt sich das kohlensaure Ammoniak neben Wasserdämpfen; letztere verdichten sich zum Theil zu Wassertropfen und fallen in die Pfanne zurück, während das kohlensaure Ammoniak mit einem Theil des Wassers durch ein Bleirohr abgeleitet und in das Fass *T* geführt wird, wo es sich in Form einer höchst concentrirten Lösung niederschlägt, die dann auf Salmiak oder auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet wird.

Weit vollkommener als der vorstehende Apparat ist der von Figuera in dessen Fabrik zu Bondy bei Paris angewendete Apparat, der auch in Deutschland bekannt zu werden verdient. Der Inhalt der Latrinen und Kloaken von Paris wird in la Villette deponirt und von da mittelst colossaler Pumpen in ein Leitungsrohr getrieben, welches, mit dem Ourcq-Canal parallel laufend, in der Entfernung von einigen Kilometern in die grossen Reservoirs mündet, die in der Nähe von Bondy, mitten im Walde gleichen Namens liegen. Nach einiger Zeit scheidet sich in diesen Reservoiren eine feste Masse ab, welche nach überstandener Gährung und dem Trocknen als Poudrette in den Handel gelangt. Die über diesem Absatz stehende ziemlich klare Flüssigkeit zapft man in andere Bassins ab. Man nennt diese Flüssigkeit *Eaux vannes*, wir wollen sie Gülle nennen. Sowie dieselbe in die Bassins

Fig. 71.



kommt, enthält sie nur wenig Ammoniak, das aber in grosser Menge sich bildet, sobald die Flüssigkeit in Fäulniss tritt. Nach etwa einem Monat ist die Flüssigkeit zur Destillation reif. Der Apparat Figuera's (Fig. 71) besteht wesentlich aus einem Dampfkessel, dessen Dampf in zwei grosse Eisenblechcylinder strömt, die mit gefaulter Gülle angefüllt sind; das ausgetriebene kohlensaure Ammoniak verdichtet sich zunächst in dem bleiernen Schlangenrohre eines Kühlapparates und gelangt im

tropfbarflüssigen Zustande in eine saure Flüssigkeit, wodurch es in schwefelsaures Ammoniak übergeführt wird. Die Einrichtung des Apparates [1]) ist folgende: Der Holzbottich *A* fasst 250 Hektoliter Gülle und wird durch das Rohr *h* gefüllt. *C* und *C'* sind zwei Blechgefässe von je 100 Hektoliter Capacität, *P* und *P'* sind ähnliche, doch weit kleinere Gefässe, deren Bestimmung weiter unten angegeben werden wird. Beim Beginn der Arbeit wird der 130 Hektoliter fassende Dampfkessel *W* mit der durch die vorhergehende Destillation fast erschöpften Flüssigkeit aus *C* und *C'* gefüllt; sie enthält noch kleine Mengen von Ammoniak und ist ausserdem so heiss, dass die Operation ununterbrochen fortgehen kann. Die in *A* vorgewärmte Gülle geht durch ein vom Boden des Bottiches *A* ausgehendes Rohr nach *C* und von da durch das Rohr *h''* nach *C''*, worauf *A* mit neuer Gülle gespeist wird. Der Dampfkessel ist mit drei Röhren versehen; *T* ist das Dampfrohr, das Rohr *m* geht in den Kessel bis auf einige Centimeter vom Boden herab und erhebt sich hier über die Bedachung der Fabrik; *n* ist ein Sicherheitsrohr und zeigt zugleich durch Emporsteigen von Schaum an, sobald die Flüssigkeit im Dampfkessel bis zur unteren Mündung des Rohres *m* gefallen ist; *v* endlich ist ein gewöhnliches mit Hahn verschlossenes Rohr. Der in dem Dampfkessel entwickelte Dampf geht durch das Rohr *T* und nimmt die kleine Menge Ammoniak mit sich, welche die Flüssigkeit im Dampfkessel noch enthielt; der Dampf geht zunächst nach *C* und entwickelt daraus kohlensaures Ammoniak, welches durch das Rohr *t* in das Gefäss *P* entweicht. Letzteres Gefäss hat folgenden Zweck: Der in *C* einströmende Dampf bewirkt ein Wallen der Flüssigkeit und beträchtliches Schäumen. Unter normalen Verhältnissen steigt der Schaum in dem Rohr *t* empor und darf selbst in *P* eine gewisse Höhe erreichen, das Gefäss aber nie anfüllen, weil sonst der Schaum in das Rohr *T'* steigen und die Flüssigkeit in dem Gefässe *C'* verunreinigen würde. Um den Stand des Schaums in dem Gefässe *P* zu erkennen, nimmt der Arbeiter von Zeit zu Zeit einen der drei Holzpfropfen heraus, welche drei Oeffnungen in verschiedener Seite an der Seite verschliessen, und sieht, durch welche Oeffnung der Schaum ausfliesst. Hält er den Gang der Operation für zu heftig, so mässigt er das Feuer unter dem Dampfkessel. Aus dem Gefäss *P* geht der Dampf durch *T'* nach *C'*, wo er auf die nämliche Weise wirkt wie in *C*, entweicht durch das Rohr *t'*, passirt durch das zweite Probegefäss *P'* und geht von da mittelst des Rohres *T''* in das Bleirohr des Kühlapparates, wo er durch die Gülle, die als Kühlwasser dient, condensirt wird. Die verdichteten Produkte begeben sich durch das Rohr

1) Vergl. Dictionnaire de chimie industrielle par Barreswil, Paris 1861 Tome I p. 269 oder Brevets d'invention LVIII p. 183. — Der Figuera'sche Apparat ist auch abgebildet Jahresbericht 1861 p. 202, daraus in Dingl. polyt. Journ. CLXVI p. 201; Polyt. Centralbl. 1862 p. 1221.

t'' in einen mit Bleiplatten ausgefütterten Bottich, der die zur Sättigung des Ammoniaks erforderliche Menge Schwefelsäure enthält. Nach beendigter Destillation, die ungefähr zwölf Stunden dauert, wird der Dampfkessel durch das Rohr v ausgeleert und sofort wieder mit Gülle aus C und C' angefüllt, worauf die Arbeit von Neuem beginnt. Der Ammoniakgehalt der in Bondy verarbeiteten Gülle ist ein nicht constanter; im Durchschnitt aber lässt sich annehmen, dass 1 Kubikmeter (etwa 40 Kubikfuss) 9—12 Kilogr. schwefelsaures Ammoniak liefern. Jede Destillation giebt gegen 200 Kilogr. davon. Da die Fabrik in Bondy mit eilf Apparaten arbeitet, so producirt sie täglich etwa 2200 Kilogr. (= 50 Ctr.) schwefelsaures Ammoniak, was einem Quantum von 2500 bis 3000 Hektoliter Gülle entspricht. — Wie wichtig die Gewinnung von Ammoniaksalzen aus dem Harn werden könnte, geht aus dem Umstande hervor, dass, wenn man in Paris die 800,000 Kubikmeter Harn, die jährlich in den Gossen und Abzugscanälen verloren gehen, auf Ammoniak verarbeiten wollte, man ungefähr 7—800,000 Kilogr. schwefelsaures Ammoniak (= 140—160,000 Ctr.) gewinnen würde.

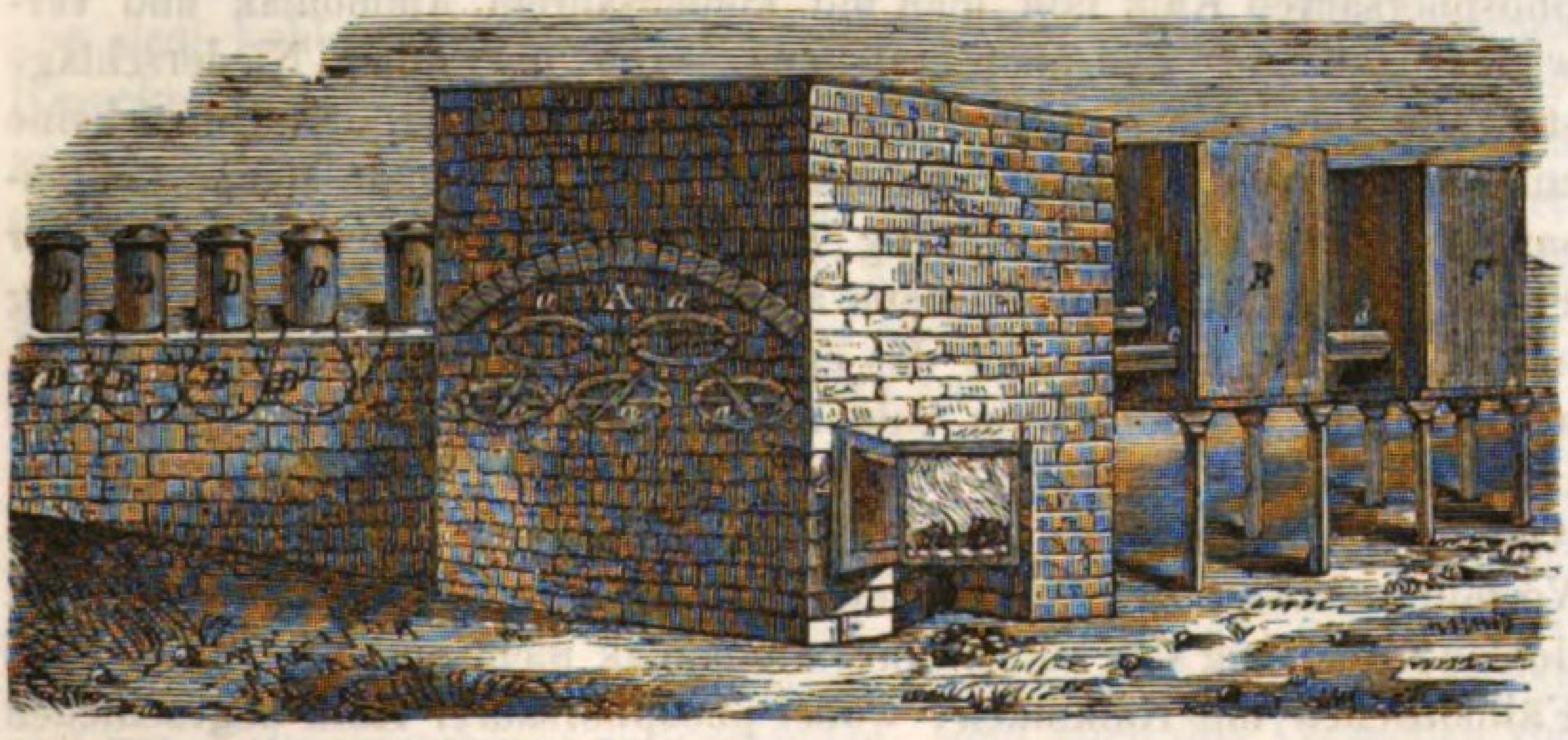
§. 139.

10) Durch trockne Destillation von Thiersubstanzen, als der Knochen, des Horns (Hufe von Pferden, Rindvieh, Hornspäne von Horndrehern), der Abgänge von Häuten (Schwanz-, Kopf- und Fussenden aus den Gerbereien), des Fleisches gefallener Thiere, getrockneter menschlicher oder thierischer Excremente etc., zersetzt sich die organische Substanz und der grösste Theil derselben geht in Gestalt von kohlensaurem Ammoniak, Wasser, Cyan und Schwefelammon und eines Oeles, Thieröl oder Knochenöl über, in welchem Anderson ausser einigen ihrer Constitution nach noch unbekannten Basen (Pyrrolbasen) und einer Reihe von Basen der Aethylaminreihe, folgende organische Basen nachgewiesen hat: Pyridin $\mathrm{C_5H_5N}$, Picolin $\mathrm{C_6H_7N}$, Lutidin $\mathrm{C_7H_9N}$ und Collidin $\mathrm{C_8H_{11}N}$. Der organische Theil der genannten Thiersubstanzen enthält 12 bis 18 Proc. Stickstoff, so z. B. der Knochenknorpel 18 Proc., so dass der Stickstoffgehalt der Knochen, in denen der Knorpel $^1/_3$ des Gewichtes ausmacht, gegen 6 Proc. beträgt. Büffelhorn enthält 17 Proc., wollene Lumpen enthalten 10 Proc., altes Leder 6,7 Proc. Stickstoff. Die Menge des Ammoniaks in den Produkten der Destillation wechselt nicht nur nach der Art und Güte der Rohmaterialien, sondern auch nach der Art der Destillation und Kühlung und nach der bei ersterer angewendeten Temperatur. Das kohlensaure Ammoniak, welches bei der trocknen Destillation als Hauptprodukt sich bildet, setzt sich zum Theil in den Kühlgefässen im festen Zustande als sogenanntes Hirschhornsalz (sal cornu cervi, sel de corne de cerf, *salt of harts-*

horn) ab, oder bleibt zum Theil in der wässrigen Flüssigkeit gelöst (Hirschhorngeist, spiritus cornu cervi).

Die Fabrikation der Ammoniaksalze durch trockne Destillation von Thiersubstanzen, einst schwunghaft betrieben und die hauptsächlichste Ammoniakquelle bildend, hat seit der allgemeinen Verbreitung der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohle und der Verarbeitung der dabei fallenden Condensationswässer auf Ammoniaksalze allen Boden verloren und geschieht nur noch dort, wo die Verkohlung der Thiersubstanz die Fabrikation von Knochenkohle, von Blutlaugensalz und von Phosphor zum Zwecke hat. In fast allen diesen Fällen wird die Darstellung der Ammoniaksalze als ein nothwendiges Uebel betrachtet. Die Thiersubstanzen, z. B. die Knochen, werden auf die Weise verkohlt, dass man dieselben in eiserne Retorten oder Cylinder bringt, ähnlich denen, in welchen die Steinkohlen zum Zwecke der Leuchtgasbereitung destillirt werden, und die entweichenden Produkte in Vorlagen und Kühlapparaten auffängt. Fig. 72 zeigt einen solchen Apparat [1]). Die zur Destillation

Fig. 72.



der Knochen dienenden fünf Retorten sind in dem Gewölbe eines Ofens eingemauert und sind an ihrem hinteren Ende mit Röhren *c c* versehen, welche die sich bildenden Gase und Dämpfe in die erste Bleikammer *B* leiten; was sich darin nicht verdichtet, geht durch das Rohr *d* in die zweite Bleikammer *C*. Die in den Kammern verdichtete Masse wird durch Sublimation in eisernen Töpfen *D D* mit bleiernen Deckeln gereinigt. Unterwirft man nicht Knochen, sondern andere Thiersubstanzen, wie Horn, Wolllumpen, Kalbshaare oder Lederabfälle zum Zwecke der Blutlaugensalzbereitung der trocknen Destillation, so erhält man kein festes kohlensaures Ammoniak, sondern eine ammoniakalische Flüssigkeit von 13 bis 15° B., welche auf verschiedene Weise zu gute gemacht

1) Dictionnaire de chimie industrielle par Barreswil, Tome I p. 269.

werden kann. Nach einer Angabe von Dumas lieferten 100 Theile Horn bei der trocknen Destillation 30 Th. Thierkohle, 50 Th. Auflösung von kohlensaurem Ammoniak von 15° B. und 16 Th. Thieröl; der Verlust betrug nur 4 Proc. Das ammoniakalische Wasser wird entweder für sich mit Schwefelsäure oder Salzsäure neutralisirt, wobei sich in der Regel noch braune Theerflocken abscheiden, und dann nach dem Filtriren auf die entsprechenden Salze verarbeitet, oder auf andere Weise verwerthet. So schlägt Gentele[1]) hierzu folgenden Weg ein in dem Falle, dass die Phosphorfabrikation nicht als selbstständiger Industriezweig, sondern neben der Fabrikation von Knochenleim, Salmiak und Blutlaugensalz betrieben wird. Der Betrieb steht dann in folgendem Zusammenhange: Die zur Herstellung von Blutlaugensalz angewendeten Thierstoffe werden verkohlt; die Thierkohle dient zur Blutlaugensalzfabrikation; das als Nebenprodukt gewonnene kohlensaure Ammoniak wird zur Bereitung von Salmiak benutzt. Die Knochen werden nach ihrer Entfettung mit Salzsäure ausgezogen und der zurückbleibende Knorpel auf Knochenleim verarbeitet. Den in der Salzsäure aufgelösten phosphorsauren Kalk fällt man mit kohlensaurem Ammoniak und verwendet ihn zur Phosphordarstellung. Die über dem Niederschlage stehende Salmiaklösung wird auf Salmiak verarbeitet. Hat man keine zur Fällung von allem phosphorsauren Kalk genügende Menge kohlensaures Ammoniak zur Verfügung, so wendet man zur Vollendung der Fällung Kalkmilch an. Es kann aber auch sofort die salzsaure Lösung mit Kalkmilch gefällt und die entstandene Chlorcalciumlösung durch kohlensaures Ammoniak in Salmiak übergeführt werden. Nach dem Gentele'schen Verfahren der Verwerthung des unreinen kohlensauren Ammoniaks lassen sich also zwei Wege einschlagen. Nach dem einen Verfahren sättigt man denjenigen Theil der sauren Phosphatlösung, zu dessen Zersetzung das kohlensaure Ammoniak nicht ausreicht, in grossen Fällbottichen mit Kalkmilch, wobei phosphorsaurer Kalk abgeschieden wird. Nachdem der Niederschlag sich abgeschieden, zapft man die darüberstehende klare Chlorcalciumlösung ab. Man bewirkt mehrere Fällungen über dem nämlichen Niederschlage und setzt zuletzt zu dem Niederschlage noch etwas Phosphatlösung, bis der in derselben aufgerührte Niederschlag Lakmus selbst nach einigem Stehen noch röthet, um sicher zu sein, dass ihm kein Kalkhydrat beigemengt ist. Soll der andere Weg betreten und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt werden, so bringt man einen Theil der Phosphatlösung in einen Fällbottich und setzt von der rohen Ammoniakflüssigkeit so viel hinzu, bis Lakmus schwach gebläut wird. Nach dem Absetzen des Niederschlages zieht man die Salmiaklösung hell ab und macht mehrere Fällungen hintereinander in demselben Bottich, ehe der Niederschlag ausgewaschen

1) Jahresbericht 1857 p. 111.

wird. Das Auswaschen muss, um keinen Salmiak zu verlieren, mit Sorgfalt geschehen. Bei letzterer Zersetzung der sauren Phosphatlösung erhält man zwar direct Salmiaklösung; es ist jedoch vorzuziehen, den ersteren Weg einzuschlagen und zur Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks das bei jenem Verfahren abfallende Chlorcalcium zu verwenden. Die nach der zweiten Methode erhaltene Salmiaklösung ist nämlich sehr verdünnt und in eisernen Pfannen nicht abzudampfen, da während des Abdampfens in eisernen Pfannen fortwährend Ammoniak sich entwickelt und eine äquivalente Menge Eisen sich auflöst. Verwendet man dagegen das Chlorcalcium, welches man durch Fällen der sauren Phosphatlösung mit Kalkmilch erhält, so kann man die Lösung desselben in eisernen Pfannen bis zur beliebigen Concentration abdampfen. Nach dem Abdampfen fällt man mit Ammoniakflüssigkeit, wobei man so viel zusetzt, bis eine abfiltrirte Probe bei weiterem Zusatz keinen Niederschlag mehr giebt. Die Fällung wird mit der erhitzten Flüssigkeit vorgenommen oder unter Erhitzen beendigt, weil ausserdem nicht aller Kalk gefällt wird. Sie erfolgt unter Aufbrausen, weil die Ammoniakflüssigkeit Sesquicarbonat und mithin mehr Kohlensäure enthält, als der Kalk des Chlorcalciums aufnimmt. Die von dem kohlensauren Kalk getrennte Salmiaklösung wird in eisernen Kesseln eingedampft und zum Krystallisiren gebracht. Der ausgeschiedene phosphorsaure Kalk wird nach dem Trocknen geglüht, bis er vollkommen weiss ist, und dann zur Phosphorfabrikation verwendet.

Wo die Oertlichkeit es gestattet, verwendet man die Mutterlaugen von Salzsoolen, von der Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium, vom Meerwasser etc., welche sämmtlich reich an Chlormagnesium sind, zur Darstellung von Salmiak, indem man diese Flüssigkeiten mit dem Hirschhorngeist fällt. Die zu verschiedenen Zeiten von Dyar und Hemming[1]), Schloesing[2]) und Bell[3]) gemachten Vorschläge, das kohlensaure Ammoniakwasser durch Mischen mit concentrirter Kochsalzlösung und Einleiten von Kohlensäuregas zur Fabrikation von Salmiak und von Natronbicarbonat zu verwenden, sind nach den Versuchen von Heeren[4]) im Grossen nicht praktisch ausführbar. Ein sehr zu beachtender Vorschlag Bandiner's (1832)[5]), das kohlensaure Ammoniak durch Gyps in schwefelsaures Ammoniak überzuführen, ist in jüngster Zeit von Fleck[6]) wieder aufgenommen worden. Nach letzterem verwendet man die Gypsrückstände von der Phosphorfabrikation, der Stearin- und Stärkezuckerfabrikation etc. zur Fabrikation der Ammoniaksalze und erreicht dadurch den Vortheil, dass man die sonst

1) Jahresbericht 1857 p. 102.
2) Polyt. Centralblatt 1855 p. 1319; Jahresbericht 1855 p. 60.
3) Polyt. Centralblatt 1858 p. 1032; Jahresbericht 1858 p. 102.
4) Dingl. polyt. Journ. CXLIX p. 47; Jahresbericht 1858 p. 97.
5) Jahresbericht 1858 p. 102.
6) Bolley, Handbuch der chem. Technologie Bd. II Gr. 2 p. 131.

verloren gegangene Schwefelsäure wieder zur Verwerthung bringt. Drei Hektoliter der kohlensauren Ammoniakflüssigkeit von 12 bis 14° B. werden mit 100 Kilogr. der noch feuchten Gypsrückstände gemischt. Die über dem kohlensauren Kalk stehende Lauge (von ungefähr 4° B. = 1,03 spec. Gewicht) wird in Bleipfannen durch Abdampfen auf 17° B. (= 1,13 spec. Gewicht) gebracht und dann durch Kochsalz unter fortwährendem Umrühren der siedenden Flüssigkeit zersetzt (14 Hektoliter der concentrirten Lauge erfordern gegen 1000 Kilogr. Kochsalz); das durch Umsetzung entstandene schwefelsaure Natron scheidet sich bei weiterer Concentration der Lauge als Krystallmehl ab, welches mit Krücken aus der Pfanne gezogen und zum Abtropfen auf Körbe geschüttet wird. Sobald die Salmiaklösung krystallisationsfähig wird, setzt man zu derselben Thierkohle und filtrirt noch siedend durch einen leinenen Spitzbeutel in das Krystallisationsgefäss. Die sich hierbei bildenden Krystalle werden, weil sie braungefärbt sind und bei der Sublimation ein schmutzig aussehendes Produkt bilden würden, durch Umkrystallisiren gereinigt. Dieses mit Aufwand von Zeit und Arbeit verknüpfte Umkrystallisiren lässt sich dadurch umgehen, dass man die Lösungen des schwefelsauren Ammoniak bis zur Krystallisationsfähigkeit abdampft und die aus der Lauge sich abscheidenden Krystalle nach dem Herauskrücken und Abtropfen durch abgehende Wärme auf Steinplatten scharf trocknet und mit Kochsalz gemischt zur Sublimation auf Salmiak verwendet.

11) Ammoniak als Nebenprodukt der Rübenzuckerfabrikation. Beim Kochen des Rübensaftes entwickelt sich Ammoniak in reichlicher Menge, welches man auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet. Das Ammoniak ist ein Zersetzungsprodukt des in dem Rübensafte sich findenden Asparagins[1]). Nach directen Versuchen von Leplay und Cuisinier bildeten sich für eine Zuckerfabrik von 10 Hektoliter Saft täglich bis zu 300 Kilogr. (= 6 Centner) schwefelsaures Ammoniak.

§. 140.

Technisch wichtige Ammoniaksalze.

Der Salmiak (Chlorammonium, salzsaures Ammoniak, sel ammoniac, hydrochlorate d'ammoniaque, *sal ammoniac, hydrochlorate of ammonia*) NH_4Cl besteht in 100 Theilen aus

Ammoniak	31,83	oder	Ammonium	33,75
Salzsäure	68,22		Chlor	66,25

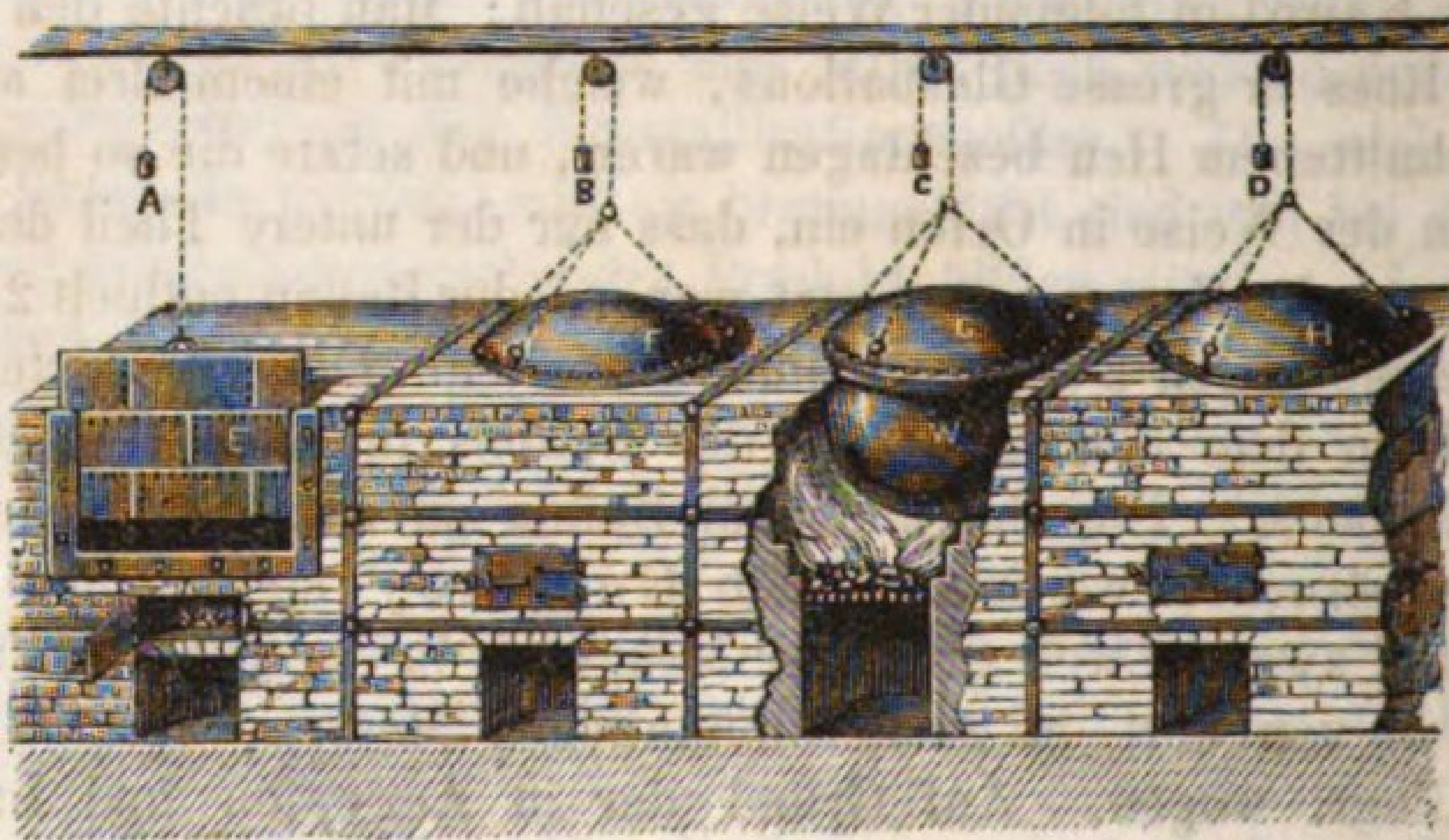
und kam in früherer Zeit aus Aegypten, welches vom 13. Jahrhundert an bis zur zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts das ausschliessliche

1) Vergl. Scheibler, Jahresbericht 1866 p. 382.

Privilegium besass, ganz Europa mit Salmiak zu versorgen. Man bereitete den Salmiak in Aegypten durch Verbrennen des Kameelmistes, wo derselbe als Brennmaterial dient. Die Nahrung des Kameels besteht fast nur als Salzpflanzen. Der Salmiak findet sich theils fertig gebildet in der Kameelgülle, theils und zwar hauptsächlich bildet er sich erst beim Verbrennen des Mistes aus den in den Excrementen enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen und den Chlormetallen (Chlorkalium, Chlornatrium). In dem beim Verbrennen des an der Sonne getrockneten Kameelmistes sich bildenden Russ ist der Salmiak enthalten. Er wurde sorgfältig gesammelt und dann in besonderen Anstalten der Sublimation unterworfen, was nach den Berichten von Lemère (1770 französischer Consul in Kairo) in folgender Weise geschah: Man brachte den salmiakhaltigen Russ in grosse Glasballons, welche mit einem Brei aus Lehm und geschnittenem Heu beschlagen waren, und setzte die so beschickten Kolben in der Weise in Oefen ein, dass nur der untere Theil der Ballons der Wirkung des Feuers ausgesetzt war. Jeder Ballon enthielt 20 Kilogr. Russ, welche gegen 3 Kilogr. Salmiak lieferten. Der sublimirte Salmiak fand sich in dem oberen Theile der Ballons in Gestalt eines runden festen Kuchens. Um ihn aus dem Ballon zu entfernen, musste der letztere zerbrochen werden. Nach Geoffroy stellte man auch in Indien, und zwar in weit grösserer Menge als in Aegypten, Salmiak dar und wurde von dort in zuckerhutähnlichen Massen exportirt, welche 7—8 Kilogr. wogen. Auf Grund der in Aegypten und Indien gemachten Erfahrungen hat man in Gegenden, wo der Mist nur wenig Werth hat und als Brennmaterial dient (dies ist zum Beispiel heutzutage noch in mehreren hoch gelegenen Districten von Graubündten der Fall), durch Nachahmung jenes Vorganges Salmiakfabriken zu gründen versucht, indem man die Excremente der Thiere mit Kochsalz vermischte, diese Mischung trocknete und dann verbrannte. In Europa stellte man zuerst Salmiak durch trockne Destillation der Oelkuchen und aus dem beim Brennen der Pechkohle sich bildenden Russ dar. Die erste Salmiakfabrik Deutschlands war die der Gebrüder Gravenhorst in Braunschweig (1759). Heutzutage wird der Salmiak aus dem Ammoniak (kohlensaurem und schwefelsaurem) dargestellt, welches als Produkt der trocknen Destillation der Knochen und der Steinkohlen, sowie der Destillation des gefaulten Harnes auftritt. Man erhält, wie oben ausführlich erörtert, durch Neutralisation des Gaswassers mit Salzsäure (vergl. Seite 407), als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Knochenleim und von Phosphor (nach Gentele, vergl. Seite 406), aus kohlensaurem Ammoniak und Kochsalzlösung, chlormagnesiumhaltiger Mutterlauge etc. (vergl. Seite 407) und endlich aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz (vergl. 404). Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene, stets gelblich gefärbte Rohsalmiak muss behufs seiner Reinigung sublimirt werden. Die Sublimation geschieht in gusseisernen flachen

Kesseln *w* (Fig. 73), die aus Platten zusammengenietet und inwendig mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind. Unter dem Kessel befindet sich die Feuerung. Nachdem der Salmiak in den Kessel eingetragen und mit Hülfe eines hölzernen Stössels festgestampft worden ist, beginnt man den Kessel vorsichtig zu erwärmen, bis aus dem Salmiak alles Wasser ausgetrieben worden ist. Darauf legt man auf den Rand des Kessels einen Ring aus Lehmbrei und drückt in diesen einen Deckel aus Gusseisen *F*, *G* und *H*, welcher die Gestalt eines Uhrglases hat. Diese Deckel lassen sich mittelst der Rollen und Gewichte *B*, *C* und *D* heben

Fig. 73.

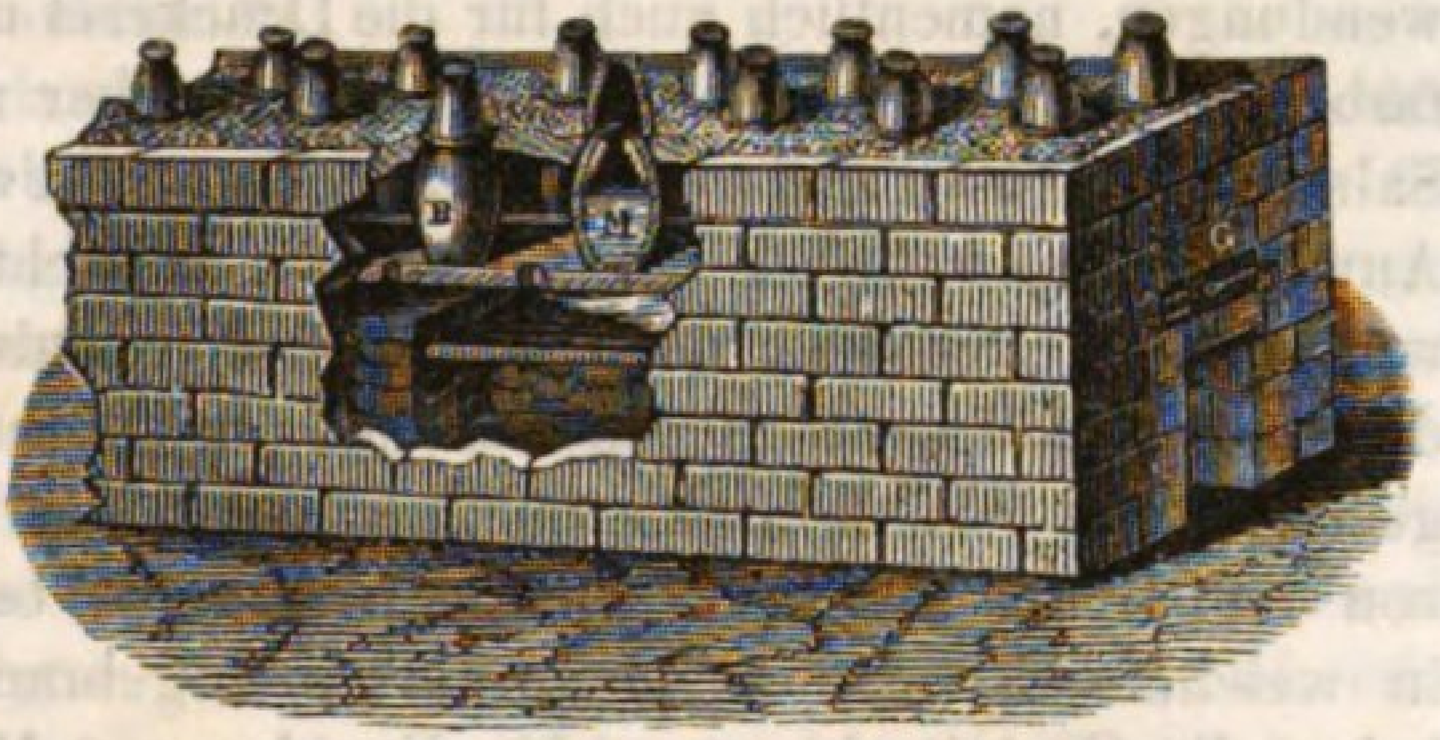


und senken. Anstatt dieser Deckel wendet man auch Hauben von Blei an, deren obere Oeffnung mit einer eisernen Stange lose verschlossen ist. Damit der Deckel während der Sublimation durch den Druck im Innern nicht abgeworfen werde, beschwert man ihn mit Gewichten oder befestigt ihn sonst auf dem Kessel. Die Eisenstange wird während der Sublimation von Zeit zu Zeit herausgezogen, um den nicht verdichteten Dämpfen Ausgang zu verschaffen. Nach und nach verstärkt man das Feuer. Die Temperatur ist mit grosser Sorgfalt zu reguliren; wäre die Wärme zu gering, so würde man ein lockeres und undurchsichtiges Produkt erhalten und nicht das feste und durchscheinende Produkt, wie es im Handel gewünscht wird. Bei zu hoher Temperatur dagegen könnten die in dem Rohsalmiak enthaltenen organischen Substanzen verkohlen und durch die sich hierbei bildenden flüchtigen Produkte den Salmiak verunreinigen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass es vortheilhaft sei, möglichst grosse Sublimationsgefässe, etwa von $2^1/_2$—3 Meter innerem Durchmesser anzuwenden. Wenn der sublimirte Kuchen eine Dicke von 6—12 Centim. erreicht hat, unterbricht man die Sublimation, entfernt die erhärtete Masse aus dem Deckel oder der Haube und befreit sie mittelst eines Hobels von anhängenden Unreinigkeiten. Eine neben den Sublimiröfen befindliche Trockenvorrichtung, welche mit Hülfe des

Schiebers *E* und der Vorrichtung *A* verschlossen werden kann, dient zum Trocknen des zu sublimirenden Salmiaks.

Gegenwärtig geschieht das Sublimiren des Salmiaks häufig auch in Töpfen oder auch in Glaskolben. Der zu sublimirende Salmiak wird mit 20—30 Proc. seines Gewichtes gepulverter Thierkohle gemengt und das Gemisch in einer erhitzten Schale aus Thon oder aus Blei bis zur staubigen Trockne erwärmt und dann in die Sublimirgefässe gebracht. Diese sind in einigen Fabriken Töpfe *B* und *M* (Fig. 74) aus Steinzeug, welche in zwei Reihen auf einem Gewölbe über einer Feuerung *G* stehen. Jeder Topf ist 50 Centimeter hoch. Oben wird durch eine eiserne Platte, welche jedem Topfe entsprechende Ausschnitte hat, das Ganze geschlossen. Jeder Topf wird mit einem andern topfähnlichen Gefässe, meist einem Blumentopfe, bedeckt.

Fig. 74.



Die Sublimirtöpfe stehen bis an den Blumentopf in Sand. In Fabriken, wo man Glaskolben zum Sublimiren verwendet, sind diese Kolben 60 Centim. hoch, mit einem Durchmesser von 30 Centim. und mit einem etwas abgeplatteten Boden versehen. An der Stelle, wo der Hals auf den Kolben aufsitzt, sind sie abgesprengt. 16 dieser Kolben, von denen ein jeder mit 9 Kilogr. des Gemisches von Salmiak mit Kohle beschickt ist, werden in zwei Reihen auf einen Galeerenofen gebracht und in eiserne Sandkapellen eingesetzt, so dass die Kolben etwa $^1/_3$ ihrer Höhe über den Kapellenrand hervorragen. Der Kolben wird bis fast an den Hals mit einer fingerdicken Sandschicht belegt, vorher aber mit einer Bleiplatte überdeckt. Im Anfange der Operation lässt man einige Minuten die Salmiakdämpfe aus dem offen gehaltenen Kolben entweichen, damit die im Kolben befindliche Luft ausgetrieben werde, und bedeckt dann die Kolbenöffnung mit einer gut schliessenden Bleiplatte. Sobald letztere mit einem glasartig glänzenden Sublimat bedeckt erscheint, wird der über die Kapelle sich erhebende Kolbentheil von allem Sande entblöst und nun Sorge getragen, dass die Bleiplatten nicht zu fest an den Kolben backen, zu welchem Behufe der Arbeiter von Zeit zu Zeit an die untere Bleifläche klopft. Erscheint der Salmiak glasig und wird beim Anklopfen die Bleiplatte nicht mehr unter Entwickelung von Dampf gehoben, so lässt man die Platte ruhig auf dem Kolben, damit der Salmiak zu einer glasähnlichen Masse sublimire. Dem vollständigen Verschliessen der oberen Oeffnung muss durch zeitweiliges

Nachbohren mit einem spitzigen Eisen vorgebeugt werden. Nach 12 bis 16 Stunden ist die Sublimation beendigt. Es werden dann die Bleiplatten entfernt und durch Korkpfropfen oder durch Baumwollbäusche ersetzt, und die Kapellen langsam erkalten gelassen. Während des Abkühlens dehnt sich der Salmiak aus und sprengt die Glaskolben. Der von den Glasscherben befreite Salmiakhut wird mittelst eines Messers von allen unreinen Stellen durch Schaben befreit und dann in Hutform verpackt.

Die vorstehend beschriebenen Methoden der Sublimation gehen sehr langsam vor sich, ferner liefern sie ein Produkt, welches fast stets kleine Mengen von Eisenchlorür enthält und deshalb zu manchen Verwendungen, namentlich auch für die Druckerei und besonders für Dampffarben nicht geeignet ist. Auch ist es sicher nicht zweckmässig, den Salmiak in grosse und compacte Stücke zu verwandeln, da er für seine Anwendung gewöhnlich in Pulverform gebraucht wird und der in Stücken vorkommende Salmiak doch schliesslich gepulvert werden muss. Aus diesen Gründen verdient ein vor einigen Jahren von Calvert[1]) vorgeschlagenes Verfahren der Sublimation des Salmiaks Beachtung. Der von dem Genannten vorgeschlagene Apparat besteht in einem Gasofen, in welchem 3 oder 5 Thonretorten angebracht sind. Die Retorten haben die Gestalt abgestumpfter Kegel von 2 Meter Länge und sind an beiden Enden offen. Die zum Beschicken dienende Mündung hat 0,38 bis 0,45 Meter, die andere Mündung nur 0,2 Meter Durchmesser. Das weitere Ende hat seine Mündung ausserhalb des Ofens und wird in ähnlicher Weise wie die Gasretorten durch einen Deckel geschlossen, welcher an der innern Seite mit alaunirtem Gyps überzogen und in der Mitte mit einer 38 Millimeter weiten Oeffnung versehen ist, durch welche nicht nur die Operation beobachtet, sondern auch ein entsprechender Zug in der Retorte hervorgebracht werden kann, wodurch das Entweichen der Salmiakdämpfe in die Condensationskammern wesentlich befördert wird. Das engere Retortenende geht durch eine in die Trennungsmauer zwischen Ofen und Kammer angebrachte Oeffnung in die gemauerte, innen mit Steinen überkleidete Condensationskammer. Die Dimensionen dieser in der Anzahl von drei vorhandenen Kammern sind für die erste 6 Meter Länge, 3,6 Meter Breite und 3 Meter Höhe; für die zweite 4,5 Meter Länge, 3 Meter Breite und 3 Meter Höhe und für die dritte 3 Meter Länge, 2,4 Meter Breite und 3 Meter Höhe. Die letzte Kammer ist mit einer Oeffnung versehen, durch welche die Luft entweichen kann. In der Seitenwand jeder Kammer ist eine Thür, durch welche der condensirte Salmiak von Zeit zu Zeit herausgenommen wird. Die drei Kammern sind durch Mauern von einander getrennt. Die erste Kammer steht mit der zweiten durch eine in dem untern Theile

1) Jahresbericht 1862 p. 255.

der Mauer angebrachte Oeffnung von 18 Quadratdecimetern und die zweite mit der dritten durch eine ähnliche in der Mauer angebrachte Oeffnung in Verbindung. Der Betrieb des Apparates ist ein ununterbrochener. Das Rohmaterial muss, ehe es in die Retorten kommt, scharf getrocknet werden, da ausserdem der Wasserdampf dem Aussehen des Sublimates schaden würde. Der auf diese Art sublimirte Salmiak ist krystallinisch und vollkommen weiss. Handelt es sich darum, ihn vollkommen frei von Eisen zu haben, so mischt man den zu sublimirenden Salmiak mit 5 Proc. saurem phosphorsaurem Kalk oder 3 Proc. phosphorsaurem Ammoniak. Hierdurch wird das Chloreisen zersetzt und das Eisen bleibt als Phosphat in der Retorte zurück, während der Salmiak im eisenfreien Zustande sublimirt.

Der im Handel vorkommende Salmiak ist entweder sublimirt oder krystallisirt. Ersterer bildet meniskenähnliche Scheiben von 5—15 Kilogr. Gewicht (die englischen Salmiakbrote sind bis zu 50 Kilogr. schwer), welche weiss und durchscheinend, fett glänzend, klingend und aus parallelen fasrigen und splittrigen Schichten gebildet sind. Gewöhnlich sind sie aus mehreren Schichten gebildet. Der krystallisirte Salmiak oder die Salmiakblume wird erhalten, indem man den durch Umkrystallisiren gereinigten Salmiak mit siedend gesättigter Salmiaklösung zu einem dicken Brei anrührt und diesen dann in Zuckerformen aus Steinzeug oder glasirtem Eisen stampft, nach dem Abtropfen der Lauge aus der Form entfernt und die Brote nach dem vollständigen Trocknen in blaues Papier gepackt in den Handel bringt. — Die technisch-wichtigen Eigenschaften des Salmiaks sind, dass er sich in 2,7 Th. kaltem und 1 Th. siedendem Wasser auflöst, bei höherer Temperatur sich vollständig und unzersetzt verflüchtigt, auch in Weingeist auflöslich ist. Der Salmiak ist Chlorobase und verbindet sich mit vielen anderen Chloriden, so mit Zinnchlorid, Chlorzink, Quecksilber- und Eisenchlorid, zu Salzen. Einige Chloride werden bei höherer Temperatur durch Salmiak zu Chlorüren reducirt, deshalb kann der selbst vollkommen weisse Salmiak kleine Mengen Eisen in Gestalt von Eisenchlorür enthalten, welche während der Sublimation durch die Einwirkung des Salmiaks auf das Eisenchlorid sich bildete. Der Salmiak findet in grosser Menge in der Arzneikunde Anwendung. In der Technik verwendet man ihn beim Verzinnen und Verzinken des Kupfers, Eisens und Messings, sowie beim Löthen. Ausserdem dient derselbe in der Zeugdruckerei, der Farbenfabrikation, vor dem Bekanntwerden des Deville'schen Verfahrens in der Platingewinnung und Fabrikation des Platinschwammes, in der Schnupftabakfabrikation, zur Herstellung von Eisenkitt (1 Th. Salmiak, 2 Th. Schwefel und 50 Th. Eisenfeilspäne), von reinem Salmiakgeist, kohlensaurem Ammoniak und anderen Ammoniakpräparaten.

§. 141.

Das schwefelsaure Ammoniak (sulfate d'ammoniaque, *sulfate of ammonia*) $\left.\begin{matrix} S''\Theta_2 \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} \Theta$ oder NH_4O, SO_3 besteht in 100 Th. aus:

Ammoniak	25,83	39,45
Wasser	13,62	
Schwefelsäure		60,55

Es findet sich in der Natur in kleiner Menge in dem Mineral Mascagnin, in grosser Menge neben der Borsäure in Toskana und macht einen Bestandtheil des Boussingaultits (vergl. Seite 387) aus. Man erhält es, wie schon in dem Vorhergehenden erwähnt, durch Neutralisation von kohlensaurem Ammoniak aus dem Condensationswasser der Gasfabriken, den Produkten der trocknen Destillation der Knochen, des gefaulten Harnes mit Schwefelsäure (Kammersäure), oder durch Zersetzen desselben mit Gyps oder mit Eisenvitriol. Es wird durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung gewonnen. Die bei Anwendung von Theerwasser in der Regel braungefärbten Krystalle lassen sich durch Wiederauflösen, Filtriren der Lösung durch Thierkohle und Krystallisiren reinigen oder dadurch, dass man die Lösung bis zur Krystallisation bringt und die aus der Flüssigkeit während des Abdampfens sich abscheidenden Krystalle herauskrückt, sie in Körben abtropfen lässt und sie dann auf erwärmten Platten von Chamottesteinen scharf trocknet. Hierdurch werden die anhängenden Theertheile bis zur völligen Zersetzung erhitzt, ohne dass das schwefelsaure Ammoniak eine Veränderung erleidet, welches man nun durch Behandeln mit Wasser, Filtriren und Abdampfen der Lösung in völlig reinem Zustande erhält.

Für die Darstellung des schwefelsauren Ammoniaks ist es von Belang, dass durch Sättigen von kohlensaurem Ammoniak mit schwefliger Säure (durch Rösten von Pyriten, Zinkblende etc. erhalten) erhaltenes schwefligsaures Ammoniak an der Luft nach und nach in schwefelsaures Ammoniak übergeht [1]).

Das schwefelsaure Ammoniak schmilzt gegen 140° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, löst sich in 2 Th. kaltem und 1 Th. siedendem Wasser, jedoch nicht in starkem Weingeist. Das schwefelsaure Ammoniak ist das wichtigste aller Ammoniaksalze, insofern es den Ausgangspunkt zur Fabrikation des Salmiaks, kohlensauren Ammoniaks, Salmiakgeistes etc. bildet. Für sich findet es ausgedehnte Anwendung in der Alaunfabrikation und von Düngerpräparaten. Eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (1 : 10) ist empfohlen worden, um leicht feuerfangende Gewebe und Gespinnste vor der Entflammung zu schützen.

1) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 190.

Das **kohlensaure Ammoniak**, wie es in der Technik und Pharmacie Verwendung findet, ist anderthalb-kohlensaures Ammoniak oder Ammonsesquicarbonat und ist entweder, wie dieser Name sagt, $2NH_4O,3CO_2$ oder eine Verbindung von zweifach-kohlensaurem Ammonoxyd mit kohlensaurem Ammoniak: $\left.\begin{matrix}\ddot{C}O\\ NH_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2 + CO_2, 2\,NH_3$. Es besteht in 100 Th. aus:

Ammoniak	28,92	44,09
Wasser	15,17	
Kohlensäure		55,91

und wird entweder direct aus den Produkten der trocknen Destillation der Knochen (vergl. Seite 404) oder durch Sublimiren eines Gemenges von Salmiak mit Kreide gewonnen. Was die erstere Methode betrifft, so erhält man bei der trocknen Destillation von Knochen (vergl. S. 404) ausser dem Hirschhorngeist, der wesentlich eine wässerige Lösung von kohlensaurem Ammoniak ist, in den aus Steinplatten zusammengefügten Condensationskammern ein festes Sublimat von kohlensaurem Ammoniak (**Hirschhornsalz**), welches durch beigemengten Thiertheer und Oel eine bräunlichgelbe Farbe besitzt und durch Sublimation in reines kohlensaures Ammoniak übergeführt wird. Zur Sublimation dienen gusseiserne Cylinder von $^1/_2$ Meter Höhe und demselben Durchmesser, von denen mehrere neben einander gestellt und durch eine gemeinschaftliche Feuerung geheizt werden können. Jeder Cylinder wird durch einen aufgeschraubten Deckel verschlossen, der in der Mitte eine 16 Centimeter weite Oeffnung hat, durch welche eine gebogene Thonröhre nach der Condensationskammer führt. Letztere besteht aus Schwarzblech, ist innen mit Bleiplatten bekleidet, 3 Meter lang, 1,16 Meter hoch und 1,2 Meter breit. Die Condensationskammer steht in einem grossen eisernen Kasten, der mit kaltem Wasser angefüllt ist. Aus der Condensationskammer führt ein Rohr die nicht verdichteten Gase in einen Cylinder, in welchem siebähnlich durchbrochene Thon- oder Bleikästen stehen, welche mit Koksstückchen gefüllt sind, die mit concentrirter Schwefelsäure imprägnirt wurden. Dieser letztere Apparat dient zur Absorption der in der Condensationskammer nicht verdichteten Ammoniakdämpfe. Die zur Sublimation dienenden cylindrischen Gefässe werden mit einem Gemisch von $^2/_3$ Salmiak und $^1/_3$ gepulverter Thierkohle bis zu $^2/_3$ ihrer Höhe angefüllt und dasselbe dann noch mit einer 15—20 Centim. hohen Schicht von gepulverter Knochen- oder Holzkohle bedeckt. Die Decke von Kohlenpulver wirkt als Gasfilter und absorbirt alle flüchtigen Kohlenwasserstoffe. Nachdem die Sublimationsgefässe beschickt worden sind, setzt man das Thonrohr auf, welches die Dämpfe in die Condensationskammer führen soll, und giebt ein langsames Feuer. Nach 20—30maligem Sublimiren, wenn sich

eine gewisse Menge kohlensaures Ammoniak in der Condensationskammer abgesetzt hat, öffnet man das in der Kammer befindliche Mannloch und entfernt mittelst Hammer und Meissel das in der Kammer verdichtete Salz. Die Ausbeute an reinem kohlensaurem Ammoniak beträgt 50—52 Proc. Die erhaltenen Stücke werden sortirt und die reinen und durchscheinenden in mit Papier ausgeklebten Fässern sorgfältig verpackt [1]).

Für pharmaceutische Zwecke stellt man das kohlensaure Ammoniak durch Sublimation eines Gemenges von Kreide mit Salmiak oder besser mit schwefelsaurem Ammoniak dar:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Schwefelsaures Ammoniak} & \\ 3\left(\begin{matrix} \overset{''}{S}\Theta_2 \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\Big\}\Theta_2\right) & = 321 \\ \text{Kreide } 3\left(\begin{matrix} \overset{''}{C}\Theta \\ Ca_2 \end{matrix}\Big\}\Theta_3\right) & = 300 \\ \hline & \ 621 \end{array}\right\} \text{ geben } \left\{\begin{array}{lll} \text{Kohlens. Ammoniak} & & = 236 \\ \text{Chlorcalcium} & 6CaCl & = 333 \\ \text{Ammoniak} & 2NH_3 & = \ \ 34 \\ \text{Wasser} & H_2\Theta & = \ \ 18 \\ \hline & & \ 621 \end{array}\right.$$

Zur Sublimation wendet man denselben Apparat an, dessen man sich zum Reinigen des Hirschhornsalzes bedient. In die Sublimirgefässe bringt man ein Gemenge von 4 Th. Kreide, 4 Th. schwefelsaurem Ammoniak und 1 Th. Holzkohlenpulver. Die Temperatur wird nach und nach bis zum schwachen Glühen des Kesselbodens gesteigert. Man erhält stets ein reines und weisses Sublimat. Das hierbei in reichlicher Menge sich entwickelnde Ammoniakgas lässt man von mit Schwefelsäure imprägnirten Koksstückchen oder auch von Wasser absorbiren, wenn man Salmiakgeist darstellen will.

Kunheim [2]) stellt das kohlensaure Ammoniak durch Zersetzen von Salmiak mit kohlensaurem Baryt dar, wobei Chlorbarium als Nebenprodukt erhalten wird.

Das kohlensaure Ammoniak bildet in frisch sublimirtem Zustande eine weisse krystallinische und durchscheinende Masse, die an der Luft reines Ammoniak abgiebt und dadurch oberflächlich in zweifach-kohlensaures Ammoniak übergeht; letzteres giebt sich als Ueberzug von weissem Krystallmehl zu erkennen, welches durch Schaben und Bürsten leicht entfernt werden kann. Seines stechenden Geruches wegen führt das kohlensaure Ammoniak den Namen Riechsalz. Das unreine kohlensaure Ammoniak ist das Rohmaterial zur Herstellung der übrigen Ammoniaksalze, ferner verwendet man es zu gleichen Zwecken wie das unreine Aetzammoniak als Fleckwasser, zum Lösen von Fett, zum Extrahiren von Flechtenfarbstoffen in der durch die Anilinfarbenfabrikation in den Hintergrund gedrängten Herstellung der Orseille u. s. w. Eine

1) Vergl. H. Fleck in Bolley, Handbuch der chem. Technologie, II Gr. 2 p. 134.

2) Jahresbericht 1866 p. 202.

nicht uninteressante Verwendung des kohlensauren Ammoniaks, wenn es, wie im Condensationswasser der Gasfabriken, im flüssigen Zustande auftritt, ist die von Laming vorgeschlagene zur Fabrikation der Soda, zu welchem Behufe man die poröse Masse, die beim Glühen von Glaubersalz mit Kokspulver sich bildet, mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und das Gemenge bis auf 150° erhitzt, es geht dabei Ammonsulfhydrat über, während aus dem Rückstande durch Wasser schwefelnatriumfreies kohlensaures Natron ausgezogen wird. Das Ammonsulfhydrat wird entweder zur Blutlaugensalzfabrikation mittelst Schwefelkohlenstoff nach dem Verfahren von Gélis [1]) benutzt, oder mittelst Eisenoxyd entschwefelt und das Ammoniak durch Kohlensäuregas wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeführt, welche zur Bildung neuer Mengen von Soda dient. Das reine kohlensaure Ammoniak findet in der Heilkunde Anwendung und wird ausserdem in der Zucker- und Lebkuchenbäckerei zum Auftreiben des Teiges angewendet.

Das salpetersaure Ammoniak $\left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} \Theta$ oder NH_4O, NO_5 aus 21,29 Ammoniak, 11,24 Wasser und 67,47 Salpetersäure bestehend, durch Umsetzung aus schwefelsaurem Ammoniak und salpetersaurem Kali erhalten, wobei aus der Flüssigkeit zuerst schwefelsaures Kali sich abscheidet und das in der Flüssigkeit bleibende salpetersaure Ammoniak durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung gewonnen wird, krystallisirt in sechsseitigen Säulen wie der Salpeter und löst sich ausserordentlich leicht in Wasser. Beim Auflösen in Wasser bewirkt es eine derartige Temperaturabnahme, dass man es als sogenanntes Gefriersalz zur Herstellung von Eis in den Glacièren benutzt hat. Beim Erhitzen zerfällt es in Stickoxydulgas und Wasserdampf ($N_2\Theta + 2 H_2\Theta$), eine Eigenschaft, von der vielleicht bei der Bereitung von Sprengpulver Gebrauch gemacht werden könnte.

1) Jahresbericht 1862 p. 283; 1863 p. 320.

IV. Technik der Barytpräparate[1]).

§. 142.

Allgemeines und Geschichtliches.

Der Baryt findet sich in der Natur in den beiden Mineralien **Schwerspath** und **Witherit**. Ersterer ist schwefelsaurer Baryt BaO,SO_3 oder $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\ Ba_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und besteht in 100 Theilen aus

Baryt	65,6 Th.
Schwefelsäure	34,3 „

Der Witherit dagegen ist kohlensaurer Baryt BaO, CO_2 oder $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}\Theta\\ Ba_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und enthält in 100 Theilen

Baryt	76,6 Th.
Kohlensäure	23,4 „

In der Menge von 0,45 bis 2,5 Proc. findet sich (nach den Untersuchungen von **Alex. Mitscherlich**) der Baryt als Silicat in den meisten Feldspathen.

Der Schwerspath ist sehr verbreitet und findet sich in Gebirgsformationen vom verschiedensten Alter. In grosser Menge kommt er vor im Spessart, im Odenwald, im Schwarzwald, im Thüringerwald, im Erzgebirge, in Böhmen, Ungarn, Siebenbürgen, Salzburg, am Harze, ferner in Frankreich in der Auvergne und im Departement de la Loire. Der Witherit kommt besonders in England vor, so in Flintshire, Shropshire, Cumberland, Durham, Westmoreland, Northumberland. Er findet

1) **Literatur**: A. W. **Hofmann**, Reports by the Juries, London 1863 p. 63 (daraus im Monit. scientif. 1864 p. 324); A. **Girard**, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tome I p. 291; R. **Wagner**, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1862 p. 222 u. Jahresbericht 1862 p. 289; Fr. **Kuhlmann**, Jahresbericht 1858 p. 198, 430; 1862 p. 290; **Gaudin**, Jahresbericht 1862 p. 290; **Hoffacker**, Jahresbericht 1863 p. 232 u. 337; O. **Lenoir**, Jahresbericht 1867 p. 256; **Rivière** u. **Scheurer-Kestner**, Jahresbericht 1867 p. 261; H. **Wagner** (in Pfungstadt), Jahresbericht 1867 p. 263.

sich ferner unweit Neuberg in Steiermark, zu Leogang in Salzburg, zu Tarnowitz in Schlesien, in Ungarn, in Sicilien, in Sibirien, in Chile etc.

Angesichts der grossen Massen des in der Natur aufgespeicherten Baryts ist es nicht auffallend, dass die Frage nach seiner Verwendung schon seit länger als fünfzig Jahren ventilirt wurde; leider ist jedoch bis auf den heutigen Tag dieselbe immer noch nicht erschöpfend beantwortet worden. Wenn man von der Benutzung der Barytmineralien zur Herstellung der chemischen Barytpräparate absieht, so lässt sich behaupten, dass vor dem Jahre 1830 der Schwerspath nur als Zusatz von Bleiweiss, hin und wieder zur Verfertigung von Capellen und von Testen zum Silberfeinbrennen und auch als Streusand Verwendung fand. Seit etwa dreissig Jahren hat sich der Stand der Dinge geändert, man erkannte nach und nach die werthvollen Eigenschaften des Baryts und der Barytpräparate und suchte diese Eigenschaften der Industrie dienstbar zu machen.

Von den chemischen Eigenschaften des Baryts, die in industrieller Hinsicht von besonderer Tragweite sind, steht oben an die, durch Schwefelsäure aus allen seinen Verbindungen als ein unlösliches blendendweisses Pulver ausgeschieden zu werden. In Folge dieser Eigenschaft eignet sich der Baryt zur Darstellung von zahllosen technisch-chemischen Präparaten. Eine andere Eigenthümlichkeit des Baryts besteht darin, dass er in der Glühhitze leichter als Kali und Natron die Elemente des Stickstoffs und des Kohlenstoffs zu Cyan vereinigt und deshalb für die Zukunft der Blutlaugensalzfabrikation, der Blaufärberei, sowie für die Bereitung der Ammoniaksalze ein beachtenswerther Körper geworden ist. Dass der Baryt mit Rohrzucker beim Erwärmen eine in Wasser unlösliche Verbindung giebt; dass der Baryt im erhitzten Zustande mit atmosphärischer Luft zusammengebracht, Sauerstoff aufnimmt und in Bariumsuperoxyd übergeht, welches zur Darstellung von Sauerstoffgas und Ozon Anwendung gefunden hat; dass der Baryt mit Thonerde eine in Wasser lösliche Verbindung eingeht, dass derselbe ferner so gut wie das Bleioxyd in die Glasmasse einzutreten vermag und Gläser bildet, die den Bleigläsern den Rang streitig machen; dass der Baryt mit Eisenoxydul und Quarz eine leichtflüssige Schlacke bildet, welcher die Ausscheidung gewisser Metalle und Hüttenprodukte wie z. B. des Nickelsteins beim Verhütten nickelhaltiger Schwefelkiese und der Nickelspeise aus arsenhaltigen Nickelerzen begünstigt; dass der Baryt als starke Base in vielen Fällen statt des Kalis angewendet werden kann, wenn es sich um die Ausfällung von Metalloxyden (in der Farbenfabrikation), um die Spaltung neutraler Fette in Glycerin und Fettsäuren, um die Nitrifikation (selbst behufs der Darstellung von Kalisalpeter) u. s. w. handelt — alles dies und noch vieles andere ist für die technische Gewerbsthätigkeit wichtig und sehr ausgedehnter Anwendungen fähig.

§. 143.

Aetzbaryt oder Barythydrat.

Das wichtigste aller Barytpräparate ist der Aetzbaryt oder das Barythydrat (Bariumhydroxyd), BaO, HO, in 100 Theilen aus

Baryt	89,47 Th.
Wasser	10,53 „

bestehend. Es ist in Wasser leicht löslich und wirkt ätzend. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Th. Baryt in 29 Th. Wasser. Aus einer in der Siedehitze bereiteten gesättigten Barytlösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, deren Zusammensetzung der Formel BaO, HO + 8HO entspricht.

Man stellt das Barythydrat entweder aus dem Witherit oder aus dem Schwerspath dar.

I. Aus dem Witherit lässt sich das Barythydrat dadurch am vortheilhaftesten darstellen, dass man dieses Mineral in Baryt und Kohlensäure zerlegt und auch die letztere, sei es für die Zwecke der Entkalkung des Zuckersaftes in den Rübenzuckerfabriken, sei es in der Bleiweissfabrikation, sei es endlich für die Darstellung von Natronbicarbonat und künstlicher Mineralwässer, verwerthet. Eine sehr zu empfehlende Methode der fabrikmässigen Gewinnung von Barythydrat aus dem natürlichen Barytcarbonat gründet sich darauf, dass, wie Priestley, Gay-Lussac und Thénard[1]) schon nachgewiesen haben, bis zum Rothglühen erhitzter kohlensaurer Baryt beim fortgesetzten Darüberleiten von Wasserdämpfen seine Kohlensäure verliert und Barythydrat bildet. Zwar hat Jacquelain[2]) im Jahre 1851 schon eine ähnliche Methode der Barytdarstellung in Vorschlag gebracht, jedoch eignet sich das von ihm empfohlene Verfahren, wobei er die Wasserdämpfe über ein Gemenge von kohlensaurem Baryt, kohlensaurem Kalk und Kohle leitet, nicht zur Ausführung im Grossen, abgesehen davon, dass auf die entweichende Kohlensäure oder das Gemisch derselben mit Kohlenoxyd keine Rücksicht genommen wurde. Dass kohlensaurer Baryt in der That mit verhältnissmässig grosser Leichtigkeit unter den erwähnten Bedingungen seine Kohlensäure abgiebt, lehrten folgende Versuche:

1) 10 Grm. Witherit (fast chemisch rein und nur geringe Mengen von Magnesia und Spuren von Eisenoxydul enthaltend) in Stückchen von Erbsengrösse 4 Stunden lang in hellrothglühendem Zustande in einem Porcellanrohr mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt, hinterliessen nur 1,23 Grm. in Wasser unlöslichen Rückstand; es waren mithin 87,7 Proc. des Barytcarbonates zersetzt worden;

1) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 II p. 139.
2) Compt. rend. XXXII p. 877.

2) 1,0 Grm. kohlensaurer Baryt (vollkommen rein und aus einer concentrirten Lösung von Barytbicarbonat durch Kochen derselben erhalten) verlor schon nach einstündigem Glühen alle Kohlensäure und gab einen in Wasser bis auf Spuren unlöslichen Rückstand. Es hat sich bei mehreren Versuchen gezeigt, dass in Brocken den Wasserdämpfen dargebotener kohlensaurer Baryt leichter seine Kohlensäure verliert als pulverförmiger. Es dürfte deshalb im Grossen anzurathen sein, wenn man sich nicht des Witherits, sondern des künstlich dargestellten kohlensauren Baryts bedient, dem Pulver durch Kneten mit Stärkekleister Consistenz zu geben und daraus Stücke zu bilden, die im getrockneten Zustande zur Anwendung kommen.

Die Behandlung des Barytcarbonates geht in Retorten aus feuerfestem Material vor sich, welche in einem Flammenofen nach Art der thönernen Gasretorten eingemauert sind und durch ihren hinteren Theil mittelst Röhren mit einem Dampfgenerator in Communication stehen. Nachdem die mit Barytcarbonat beschickten Retorten bis zum Rothglühen erhitzt sind, werden die Dampfhähne geöffnet. Die Wasserdämpfe nebst dem Kohlensäuregas werden durch von dem Mundstück oder dem Kopfe der Retorte ausgehende Röhren in einen Gasometer geleitet. Vielleicht lässt sich aber auch der neuerdings von Fr. Sebor zur Erzeugung von Kohlensäure für die Zuckerfabriken vorgeschlagene Kalkofen [1]) zur Barytbereitung verwenden.

Der Inhalt der Retorten wird in Auslaugeapparaten, denen ähnlich, die in den Sodafabriken zum Auslaugen der Rohsoda (vergl. Seite 310) dienen, mit Wasser erschöpft und dadurch das Barythydrat ausgezogen. Der ungelöst bleibende Rückstand wandert nach dem Trocknen in die Retorten zurück, um von Neuem mit Wasserdämpfen behandelt zu werden.

100 Kilogr. Witherit (als reines Barytcarbonat in Rechnung gebracht) liefern

86 Kilogr. Barythydrat (BaO, HO) und
11,000 Liter Kohlensäuregas.

§. 144.

II. Was die Darstellung des Barythydrates aus Schwerspath betrifft, so ist der übliche Weg bekanntlich der, dass man den Schwerspath durch anhaltendes Glühen mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Körpern zu Schwefelbarium reducirt und die wässerige Lösung desselben durch Kupferoxyd (besser Kupferoxydul) oder durch Zinkoxyd entschwefelt. Folgende Methode, über deren Brauchbarkeit bei fabrikmässigem Betriebe allerdings erst Versuche im Grossen entscheiden müssen, dürfte entschieden den Vorzug vor den eben erwähnten verdienen. Sie zerfällt in drei Phasen, nämlich

1) Jahresbericht 1866 p. 385.

α) in die Darstellung von Bariumsulfuret,
β) in die Ueberführung desselben in Barytcarbonat,
γ) in die Zersetzung letzterer Verbindung in Barythydrat und Kohlensäuregas.

α) Was zunächst die Darstellung des Bariumsulfuretes anlangt, so ist sorgfältig darauf zu sehen, dass durch die Reduktion des Schwerspathes das Monosulfuret und nur diese Schwefelungsstufe des Bariums gebildet werde. Bei jeder Reduktion des Schwerspathes mit Kohle bildet sich aber neben Monosulfuret eine grössere oder geringere Menge Tri- oder Pentasulfuret, deren Gegenwart (von H. Rose schon nachgewiesen)[1]) bei der Herstellung gewisser, in der Technik benutzter Barytpräparate von störendem Einflusse ist. Die Reduktion des Schwerspathes zu Bariummonosulfuret lässt sich leicht ausführen, wenn als reducirendes Agens nicht allein Kohle, wie es bei den bekannten Vorschriften von Liebig und Otto der Fall ist, verwendet, sondern neben dem Kohlenstoff auch die reducirende Eigenschaft des Wasserstoffes verwerthet wird, welcher, wie Pagenstecher vor langer Zeit schon gezeigt hat, in der Glühhitze schwefelsauren Baryt mit Leichtigkeit reducirt, wenn man mit anderen Worten zur Reduktion geeignete Kohlenwasserstoffe verwendet. Schon Berzelius fand, dass die Reduktion des Schwerspathes vollständig vor sich gehe, wenn man der Kohle (1 Th.) Harz (2 Th.) beimenge. Es liegt daher nahe, die Reduktion des Schwerspathpulvers in der Weise anzuordnen, dass dasselbe mit 20—25 Proc. Asphaltpech (der Theerölfabriken) innig gemischt und die Mischung auf der Sohle eines Flammenofens (bei reducirendem Feuer) geglüht wird. Der sonst zur Bildung von Bariumpolysulfureten Veranlassung gebende Schwefel wird hier in Form von Schwefelkohlenstoff oder geschwefelten Kohlenwasserstoffes entfernt. Die Dauer des Calcinirens richtet sich nach der Quantität der Beschickung und nach der Feinheit des Schwerspathpulvers. Barytweiss im glühenden Zustande mit Petroleumdämpfen behandelt, giebt unter Bildung von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure, Schwefelbarium. Es wäre denkbar, dass gewisse, zur Beleuchtung nicht verwendbare Produkte der Petroleumindustrie und Mineralölfabrikation zu obigen Zwecken Verwendung finden könnten.

β) Die Ueberführung des Schwefelbariums in Barytcarbonat kann dadurch stattfinden, dass man die calcinirte Masse aus dem Flammenofen in Thonretorten krückt und dort in bekannter Weise durch Darüberleiten von feuchter Kohlensäure von allem Schwefelwasserstoff befreit. Der möglicherweise in Form von Mehrfachschwefelbarium vorhandene Schwefel giebt hierbei zur Bildung von Barytsulfat Anlass. Das entweichende Schwefelwasserstoffgas wird nach E. Kopp's Vorschlägen in Schwefel oder in Schwefelsäure übergeführt.

1) Poggend. Annal. LV p. 537.

γ) Das Barytcarbonat wird endlich, wie oben angegeben, durch Wasserdämpfe in Aetzbaryt übergeführt.

Bei der Behandlung des Schwefelbariums mit feuchter Kohlensäure ist darauf zu achten, dass das Bariumsulfuret nur mässig erhitzt sei, auf keinen Fall bis zum Rothglühen. In letzterem Falle würde nämlich (wie Regnault[1]) nachgewiesen) Wasser zersetzt werden unter Bildung von schwefelsaurem Baryt und Freiwerden von Wasserstoffgas. Zwei Versuche zeigten, wie vollständig Schwefelbarium in Barytsulfat übergeht, nämlich:

1) 1 Grm. Schwefelbarium gaben 525 Kubikcentim. Wasserstoffgas (etwas Schwefelwasserstoffgas enthaltend).

2) 1 Grm. Schwefelbarium, gleichfalls im rothglühenden Zustande mit Wasserdämpfen behandelt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfand, entwickelten 530 Kubikcentim. Wasserstoffgas.

In beiden Fällen bestand der Rückstand aus schwefelsaurem Baryt mit kleinen Mengen von Aetzbaryt und Schwefelbarium. Der Theorie nach hätte 1 Grm. BaS 0,595 Liter Wasserstoffgas geben müssen. 1 Kilogr. Schwefelbarium kann somit 595 Liter Wasserstoff liefern.

§. 145.

Ein zweites Verfahren der Darstellung von Aetzbaryt aus Schwerspath, welches der Prüfung derjenigen Fabrikanten, die mit der Darstellung von Barytpräparaten sich abgeben, angelegentlich empfohlen sei, ist folgendes: Calcinirt man bei anhaltender Rothglühhitze ein Gemenge von gepulvertem Schwerspath, Kreide und Kohle (Kokspulver, Pechasphalt, Sägespäne, Steinkohlengrus) in Tiegeln (nicht im Flammenofen), so erhält man beim Auslaugen der calcinirten Masse Aetzbaryt und unlösliches Schwefelcalcium bleibt zurück ($BaS + CaO + HO = BaO, HO + CaS$). Bei Versuchen im Kleinen, wobei 6 Th. Schwerspath, 3 Th. Kreide und 2,5 Th. Steinkohlengrus von magerer Kohle[2]) angewendet wurde, erhielt man eine nur wenig Schwefelbarium enthaltende Lösung von Aetzbaryt. Eine Entschwefelung einer Schwefelbariumlösung durch Digestion derselben mit Kalkhydrat ist nicht ausführbar. Ob ein Zusatz von Natronsulfat zum Schwerspathpulver, um dessen Schmelzung zu bewirken und dadurch eine innige Berührung der Barytmoleküle mit dem Kalk herbeizuführen, anzuempfehlen ist, darüber müssen weitere Versuche entscheiden. Ferner ist auch noch beim Auslaugen des Rohbaryts der Einfluss der Menge des Wassers, die Dauer

1) Annal. de chim. et de phys. LXII p. 386 (vergl. Lauth, Jahresbericht 1863 p. 336).

2) Fette Kohle, die zugleich stickstoffreich ist, möchte zur Bildung von Cyanbarium Veranlassung geben.

der Digestion und die Temperatur des zum Extrahiren verwendeten Wassers auf die Kausticität der Lauge zu ermitteln.

Nicht unerwähnt sei das im Jahre 1866 von Rivière[1]) beschriebene Verfahren der Barytgewinnung. a) Der gröblich gepulverte Schwerspath wird mit $^1/_8$ seines Gewichtes Steinkohlengrus gemengt, das Gemenge in eine feuerfeste Retorte gebracht und darin bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Die sich entwickelnden Gase, aus Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehend, werden bei ihrem Austritte aus der Retorte in einen rothglühenden Cylinder geleitet, der Schwerspathstückchen enthält. Dadurch geht der Kohlenwasserstoff und das Kohlenoxyd in Kohlensäure und Wasser über. b) Das durch Reduktion des Schwerspathes entstandene Schwefelbarium wird durch methodisches Auslaugen mit siedendem Wasser in Lösung gebracht und die Lösung mit der Kohlensäure zersetzt, die bei der vorhergehenden Operation gewonnen wurde. Der entweichende Schwefelwasserstoff wird industriell verwerthet, und c) der gefällte kohlensaure Baryt wird nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft mit 10 Proc. seines Gewichtes fein gepulverter Steinkohle gemengt und in einer Gasretorte reducirt. Die sich entwickelnden Gase werden wie oben zur Reduktion des Schwerspathes benutzt. Von der Voraussetzung ausgehend, dass 100 Th. Schwerspath 60 Th. Aetzbaryt geben, stellt Rivière folgende Berechnung über den Kostenpreis des Aetzbaryts an:

1000 Kilogr.	Schwerspath	Frcs. 20
200 „	Steinkohlenpulver	„ 5
1000 „	Steinkohle als Brennstoff	„ 15
Arbeitslohn und Kapitalzins		„ 15
	Total	Frcs. 55

für 100 Kilogr. Aetzbaryt, mithin für den Centner (= 50 Kilogr.) 5 Frcs. 33 Centimes. Das krystallisirte Barythydrat (mit 10 Aeq. HO) enthält über 54 Proc. Wasser und kommt daher nur halb so hoch zu stehen.

Scheurer-Kestner[2]) hat sich veranlasst gesehen, vorstehendes Verfahren einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, wobei er zu Resultaten kam, die für die Technologie des Baryts nicht ohne Wichtigkeit sind. Derselbe macht zunächst darauf aufmerksam, dass die von Rivière für die Zersetzung des Schwerspathes empfohlenen Thonretorten, von ähnlicher Art wie die in der Leuchtgasfabrikation üblichen, für den vorliegenden Zweck nicht ohne Weiteres geeignet seien, da das darin zur Rothgluth erhitzte Schwefelbarium, um die sonst sehr leicht eintretende Oxydation zu verhüten, unter Abschluss der Luft daraus entfernt werden müsse. Die Retorte mit ihrem Inhalte nach jeder Operation erkalten zu

1) Rivière, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1866 October p. 438—447; Dingl. Journ. CLXXXIII p. 291.

2) Scheurer-Kestner, Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1866 October p. 448—460.

lassen, sei praktisch nicht ausführbar wegen des viel zu hohen Brennmaterialverbrauches und weil die Retorten die Temperaturänderungen nicht aushalten würden. Es müsse daher zur Entfernung des Schwefelbariums aus der Retorte unter Luftabschluss ein besonderer Apparat construirt werden. — Die von Rivière gemachte Beobachtung, dass die Reduktion des Schwerspathes mit Steinkohle viel leichter und vollständiger vor sich geht, als mit Holzkohle, bestätigt Scheurer-Kestner. Um ein möglichst hohes Ausbringen von Schwefelbarium zu erhalten, muss man mehr Steinkohle nehmen, als Rivière angiebt; Schwerspath mit $^1/_8$ seines Gewichts Steinkohle gab nur 70 Proc., mit $^1/_5$ seines Gewichts Steinkohle dagegen 82,8 Proc. des theoretischen Ausbringens. Für die Ueberführung des Schwefelbarium in kohlensauren Baryt ist die Kohlensäure, die bei der Zersetzung des Schwerspathes mit Kohle erhalten wird, mehr als hinreichend, wenn man geeignete Anordnungen trifft, um den grössten Theil derselben absorbiren zu lassen. Nach den Laboratoriumsversuchen scheint aber die zweite Phase des Processes, von dem Augenblicke an, wo die Entwickelung von Schwefelwasserstoff beginnt, weniger leicht vor sich zu gehen; die Kohlensäure musste dabei stets in sehr grossem Ueberschuss angewendet werden. Vielleicht braucht man weniger Kohlensäure, wenn man dieselbe durch mehrere Gefässe gehen lässt, in denen die Schwefelbariumlösung immer weniger zersetzt ist; es würde dann aber das Gas einen grössern Druck zu überwinden haben. Die Flüssigkeit nimmt eine immer intensivere gelbe Farbe an, bis alles Schwefelbarium in Schwefelbarium-Schwefelwasserstoff umgewandelt ist, dann beginnt die Entfärbung. — Um den Augenblick zu erkennen, wo die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt ist, genügt die Entfärbung der Flüssigkeit nicht: denn der sich bildende Niederschlag reisst eine gewisse Menge einer Schwefelverbindung mit nieder, die unlöslich zu sein scheint. Wenn auch die Flüssigkeit über dem Niederschlage farblos ist und bei Einleitung von Kohlensäure kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wird, so braucht man doch nur den Niederschlag umzurühren, um wieder die Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu beobachten. Dieses Umrühren muss wiederholt werden, um eine möglichst vollkommene Sättigung der Flüssigkeit zu erzielen. Bei den Versuchen wurde so das gesammte Schwefelbarium in kohlensauren Baryt übergeführt. Der so erhaltene kohlensaure Baryt ist weiss mit einem Stich ins grünlichgelb; in der Lösung eines Bleisalzes schwärzt er sich nicht und auch wenn man ihn mit derselben kocht, ändert sich seine Farbe nicht merklich. Fügt man aber der Bleisalzlösung eine freie Säure zu, so wird der Niederschlag braun und endlich schwarz, und zwar ändert sich die Farbe mit Essigsäure nicht sofort, wol aber mit Salzsäure. Der kohlensaure Baryt enthält also Schwefel in Form einer unlöslichen Verbindung, deren Beschaffenheit nicht näher bestimmt werden konnte. Die Menge derselben

ist nicht bedeutend, genügt aber, um einen nachtheiligen Einfluss auf den Baryt auszuüben; die Schwefelmenge betrug 0,6 Proc. Beim Glühen des kohlensauren Baryt mit 10 Proc. Steinkohle wurden an Aetzbaryt nur 61,2 Proc. des theoretischen Ausbringens erhalten; beim Glühen mit 20 Proc. Steinkohle 71,7 Proc. Rivière's Angabe, dass natürlicher kohlensaurer Baryt weit schwerer zu reduciren sei als der natürliche, wurde bestätigt gefunden; es wurden aus ihm unter gleichen Verhältnissen nicht über 18 Proc. Aetzbaryt erhalten. Dieselbe Eigenschaft der schweren Reducirbarkeit erhält der künstliche kohlensaure Baryt, nachdem er zur Rothgluth erhitzt worden ist. Vielleicht wird beim Betrieb im Grossen ein höheres Ausbringen zu erreichen sein, als bei den Laboratoriumsversuchen, doch würden immer noch zwei wesentliche Hindernisse bleiben, die Verwendung des Schwefelwasserstoffes und die Befreiung des Baryt von Schwefelverbindungen. Was die Kosten betrifft, so ergiebt sich, da nach den vorstehenden Versuchen aus 100 Th. Schwerspath nur circa 40 Proc. Aetzbaryt erhalten werden, unter Annahme der von Rivière gegebenen Zahlen und Vernachlässigung der Verwerthung des Schwefelwasserstoffes, dass dieselben jedenfalls über 15 Frcs. pro 100 Kilogr. (2 Thlr. pro Zollcentner) betragen werden.

Von den übrigen Methoden der Darstellung des Aetzbaryts seien nur noch angeführt die von Kuhlmann, welcher eine concentrirte Lösung von Chlorbarium durch Aetznatron zersetzt, wobei sich Barythydrat in feinen Krystallschuppen absondert; und die auf der Zersetzung des salpetersauren Baryts durch Glühen beruhende. Selbstverständlich ist letzteres Verfahren nur dann rationell, wenn das Barytnitrat als Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation aus Witherit und den salpetersauren Dämpfen (nach Kuhlmann's Vorschlägen [1])) erhalten wurde und die beim Glühen sich bildenden Gase von Neuem zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden.

§. 146.

Unter den zahllosen Fällen, in denen der Aetzbaryt Anwendung finden kann, seien einige der wichtigeren angeführt. Wie Boussingault [2]) gezeigt, kann der Aetzbaryt zur Extraktion des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft dienen. Leitet man ferner über erhitzten Aetzbaryt einen Strom von Luft, deren Sauerstoff man vorher durch eine Säule glühender Kohlen in Kohlenoxydgas verwandelt hat, so tritt der atmosphärische Stickstoff unter dem Einflusse des Baryts mit dem Kohlenstoff zu Cyan zusammen und dieser wieder mit dem Baryt zu Cyanbarium. In technischer Beziehung kann letzteres Anwendung

1) Jahresbericht 1856 p. 73.
2) Jahresbericht 1855 p. 110.

finden 1) zur Darstellung von Cyankalium, indem man die Lösung des Cyanbariums mittelst schwefelsauren Kalis zersetzt; 2) in der Berlinerblaufabrikation, namentlich zur Herstellung der helleren Nüancen, indem man das bei der Zersetzung des Cyanbariums mit Eisenvitriol entstehende Barytweiss zur Verdünnung des Berlinerblaus benutzt; 3) zur Bereitung des Barytblutlaugensalzes (Ferrocyanbarium), das mindestens theilweise an die Stelle des Ferrocyankaliums treten könnte; 4) zur Darstellung der Ferrocyanwasserstoffsäure (erhalten durch Zersetzen der vorigen Verbindung mit Schwefelsäure); die in Folge ihrer Eigenschaft, beim Kochen unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft, unter Entwickelung von Blausäure, Berlinerblau zu bilden, zur Erzeugung von Bleu de France ausgedehnte Anwendung findet; 5) zur Herstellung von Cementstahl. Seitdem man weiss, dass die Elemente des Cyans wesentliche Bestandtheile des Stahles sind, hat man sich mit Vortheil des Cyanbariums zur Stahlbildung bedient; 6) zur Fabrikation von Ammoniak und Ammoniaksalzen. Leitet man (nach dem Verfahren von Margueritte und de Sourdeval[1])) über das durch Glühen von kohlensaurem Baryt mit kohlehaltigen Substanzen erhaltene Gemenge von Cyanbarium und Aetzbaryt bis auf 300° erhitzte Wasserdämpfe, so entweicht Ammoniakgas und es bleibt kohlensaurer Baryt (durch Zerlegung des ursprünglich vorhandenen ameisensauren Baryts) zurück.

In Folge der Leichtigkeit, mit welcher der Baryt mit Schwefelsäure in Wasser total unlösliche Verbindungen eingeht, ist der Aetzbaryt vorgeschlagen worden zur Darstellung von Salmiakgeist durch Zersetzen von Ammonsulfat (vergl. Seite 382), von Aetzkali (vergl. Seite 17) und von Aetznatron und Soda, indem man sich dabei auf den von A. W. Hofmann (vergl. Seite 286) ausgesprochenen Satz beruft, „dass die fabrikmässige Darstellung von wohlfeilem Aetzbaryt eine Umwälzung in dem bisherigen Verfahren der Sodafabrikation bewirken würde". Dabei ist aber der wichtige Umstand nicht zu übersehen, dass es sich darum handelt, in der chemischen Industrie Centraleuropas allein die Schwefelsäure von circa 10 Millionen Centnern Glaubersalz in schwefelsauren Baryt überzuführen, der, weil ein solches Quantum als Bleiweisssurrogat eine Verwendung unmöglich finden kann, wieder in Baryt und in Schwefel zurückgeführt werden müsste. Die Regeneration des Schwefels aus diesen Sodarückständen, aus Barytsulfat bestehend, ist aber ungleich mühsamer und kostspieliger als die Schwefelgewinnung aus dem gewöhnlichen Sodaäscher, in welchem aller Schwefel als Calciumsulfuret enthalten ist!

Bei der Fabrikation von Weinsäure aus Weinstein lässt sich,

1) Jahresbericht 1860 p. 196 u. 213; 1861 p. 199.

wie Seite 33 gesagt, das Kali des Weinsteins mittelst Aetzbaryt in Form von Aetzkali erhalten.

Nicht ohne Interesse ist der Vorschlag, Wasser zu technischem Gebrauche mittelst Aetzbaryt zu reinigen. Enthält ein Wasser Gyps und Kalkbicarbonat, so lassen sich diese Stoffe durch Zusatz von Baryt vollständig abscheiden.

Der Aetzbaryt besitzt, wie oben gesagt, die wichtige Eigenschaft, mit Rohrzucker in der Siedehitze eine unlösliche Verbindung von Zucker-Baryt ($C_{12}H_{11}O_{11}, BaO$) zu bilden. Die gebräuchlichen Methoden der Gewinnung von Rohrzucker aus den Rüben beruhen sämmtlich auf einer Ueberführung der fremden Stoffe in eine unlösliche Form oder Verbindung, mithin auf einer Abscheidung dieser Stoffe von dem Zucker. Das Umgekehrte, nämlich die Trennung des Zuckers von den fremden Stoffen durch Ausfällen der ersteren aus dem Safte oder aus der Melasse ist nach dem Verfahren von Dubrunfault durch die Anwendung des Baryts ermöglicht. Der als Niederschlag sich ausscheidende Zucker-Baryt wird von der Flüssigkeit, in welcher alle übrigen Substanzen gelöst bleiben, getrennt, dann in reinem Wasser suspendirt und durch Kohlensäure zersetzt. Man erhält eine Zuckerlösung, welche wie gewöhnlich verkocht, und andererseits kohlensauren Baryt, welcher wieder auf Aetzbaryt verarbeitet wird. Die Gewinnung des Zuckers mittelst Baryt hat, wie noch jüngst die Arbeiten von C. Stammer[1]) zeigten, im Grossen Schwierigkeiten mancherlei Art im Gefolge, so dass die praktische Anwendung, welche eine Zeit lang davon gemacht wurde, schon wieder aufgehört hat. Es ist aber in dieser Sache das letzte Wort sicherlich noch nicht gesprochen!

§. 147.

Bariumsuperoxyd.

Das Bariumsuperoxyd BaO_2 ist ein weisses (gewöhnlich jedoch etwas graues) Pulver, welches bei höherer Temperatur die Hälfte seines Sauerstoffs abgiebt. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, zertheilt es sich darin ohne Erwärmung zu weissen perlmutterglänzenden Krystallschuppen, welche die Zusammensetzung $BaO_2 + 6\,HO$ haben und in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Von heissem Wasser werden sowol das Superoxyd als auch dessen Hydrat in Baryt und in Sauerstoff zerlegt. In verdünnter Salzsäure ist das Bariumsuperoxyd löslich; die Flüssigkeit enthält Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd ($BaO_2 + ClH = BaCl + HO_2$). Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, zersetzt es sich in Barytsulfat und in Antozon (nach den Ver-

1) Jahresbericht 1865 p. 490.

suchen von Schönbein und Houzeau). Bringt man Bariumsuperoxyd (als Antozonid) mit einem geeigneten Ozonid, z. B. chromsaurem Kali, und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so bildet sich (durch Synthese aus Antozon und Ozon) Sauerstoffgas:

$$\underbrace{(Cr_2O_3 + 3\,\Theta)}_{\text{Chromsäure.}} + \underbrace{3\,(BaO + \oplus)}_{\text{Bariumsuperoxyd.}} = \underbrace{Cr_2O_3}_{\text{Chromoxyd.}} + \underbrace{BaO}_{\text{Baryt.}} + \underbrace{6\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Das trockene Gemisch von 3 Aeq. Bariumsuperoxyd und 1 Aeq. Kalibichromat dient unter dem Namen Robbin's Mischung[1]) zu einer sehr bequemen Darstellung des Sauerstoffgases.

Unter den vielen Methoden der Darstellung des Bariumsuperoxydes im Grossen ist nur eine empfehlenswerth und zwar die von Tessié du Motay und Maréchal[2]). In einem Flammenofen erhitzt man ein inniges Gemenge von Barytcarbonat und Kohle. Es entsteht mit Kohle gemischtes Bariumoxyd, über welches bei hoher Temperatur Sauerstoff geleitet wird (aber nicht Luft, die zur Bildung von Cyanbarium Veranlassung geben könnte), um den Kohlenstoff zu Kohlensäure zu verbrennen, die bei der hohen Temperatur sich nicht mit dem Baryt verbindet, und das Bariumoxyd in Bariumsuperoxyd überzuführen.

Soll das Bariumsuperoxyd zur Isolirung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft dienen, so kann selbstverständlich vorstehendes Verfahren keine Anwendung finden, sondern man bedient sich der von Boussingault[3]) vorgeschlagenen Methode, nach welcher in eine Porcellanröhre, die einerseits mittelst Hahnen mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt werden, anderseits mittelst eines Hahnes geschlossen werden kann, Barythydrat (zur Vermeidung des Schmelzens mit Magnesia gemischt) gebracht und zum dunklen Rothglühen erhitzt wird. Wird jetzt ein rascher Luftstrom darüber geleitet, so wird das Wasser ausgetrieben und Aetzbaryt und dann Bariumsuperoxyd gebildet.

Wesentliche Verbesserungen erfuhr das Boussingault'sche Verfahren der Sauerstoffdarstellung in neuerer Zeit durch Gondolo[4]). Anstatt der Porcellanröhren benutzt er Röhren aus Gusseisen oder Schmiedeeisen, welche im Inneren mit einem Magnesia-Lutum und äusserlich mit Asbest beschlagen werden, um die aus der Porosität des Metalles erwachsenden Uebelstände, wie die Abnutzung der Röhren durch das Feuer, zu vermeiden. Diese Röhren liegen in einem aus Backsteinen gemauerten Ofen, dessen Züge zur beliebigen Regulirung des Feuers und somit zur Abänderung der Temperaturen, mit Schieberregistern versehen sind, so dass sich sowol Dunkelrothgluth-, als Hell-

1) Jahresbericht 1864 p. 187.
2) Jahresbericht 1867 p. 219.
3) Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1851 p. 296.
4) Jahresbericht 1868 p. 260.

rothglühhitze ohne Schwierigkeit erzeugen lässt. Den Aetzbaryt versetzt der Verf., um sein Zusammenfritten zu verhüten, mit einem Gemenge von Kalk, Magnesia und einer geringen Quantität mangansaurem Kali. Unter diesen Bedingungen war es möglich, bis 122 abwechselnde Oxydationen und Desoxydationen in ununterbrochener Reihenfolge, unmittelbar hintereinander, auszuführen und so den Sauerstoff und den Stickstoff der Luft auf einfache Weise im Grossen für technische Zwecke zu trennen.

Für die Darstellung im Kleinen ist bei weitem der einfachste und praktischste Process zur Oxydation des Baryts der von Liebig und Wöhler[1]) angegebene, welcher darin besteht, eine innige Mengung von Baryt und chlorsaurem Kali einer mässigen Hitze auszusetzen. Das Gemenge wird nach und nach in einen bis zur dunkeln Rothgluth erhitzten Tiegel eingetragen; sobald das chlorsaure Kali schmilzt, bemerkt man ein Erglühen. Die geschmolzene Masse wird gepulvert und mit Wasser ausgezogen, was einen unlöslichen Rückstand hinterlässt, der grosse Quantitäten von Bariumsuperoxyd enthält. Aber in diesem Produkte beträgt immerhin der Sauerstoff nicht über die Hälfte der für das Superoxyd erforderlichen Menge, und dasselbe könnte daher vielleicht als ein Sesquioxyd des Bariums angesehen werden. Um nun daraus reines Bariumsuperoxyd zu erhalten, wird dasselbe nach Brodie[2]) fein gepulvert mit Wasser in einem Mörser zerrieben, um es ganz in Hydrat zu verwandeln, dann allmälig sehr verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugemischt, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Barytwasser wieder schwach alkalisch gemacht. Der letztere Zusatz bewirkt die Fällung der Thonerde und des Eisenoxyds. Die alkalische Lösung, welche sofort anfängt sich zu zersetzen, wird schnell durch Leinwand geseihet, und zum klaren Filtrate sodann ein Ueberschuss von ferneren Barytwasser gegeben; dadurch wird Bariumsuperoxydhydrat in glänzenden Blättchen niedergeschlagen, die in Wasser unlöslich und durch Abgiessen gewaschen werden können. Um sich zu überzeugen, ob das ganze Superoxyd gefällt ist, kann man eine kleine Portion der Flüssigkeit filtriren und angesäuert mit einer stark verdünnten Lösung von zweifach chromsaurem Kali prüfen, im Falle dann noch Bariumsuperoxyd in der Flüssigkeit vorhanden ist, entsteht eine blaue Färbung in Folge der Bildung von Ueberchromsäure. Den gewaschenen Niederschlag hat man auf einem Filter zu sammeln, zwischen Fliesspapier auszupressen und unter der Luftpumpe zu trocknen, wodurch das ganze Krystallisationswasser entfernt werden kann. Das trockene Superoxyd besitzt dann die Form eines weissen feinen, der Magnesia ähnlichen

1) Poggend. Annal. XXVI p. 172.
2) Jahresbericht 1865 p. 319.

Pulvers, ist wasserfrei, höchstens durch eine Spur kohlensauren Baryt verunreinigt, und durchaus beständig.

Was die Anwendung des Bariumsuperoxydes betrifft, so dient es, wie oben erwähnt, zur Darstellung von Sauerstoff aus der Luft und zur Sauerstoffbereitung im Kleinen, indem man es mit geeigneten Ozoniden und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt. Ferner sieht der technische Chemiker in dem Bariumsuperoxyd das Mittel zur zweckmässigen Beschaffung des Wasserstoffsuperoxydes, eines Körpers, von dem man erwartete, dass er über lang oder kurz an die Stelle des Chlorkalkes treten und dadurch die Bleicherei auf die einfachste Operation zurückführen würde. Diese Hoffnungen haben sich jedoch bis jetzt noch nicht verwirklicht. Es hat sich vielmehr herausgestellt, dass nur die Ozonide, nicht aber die Antozonide, zu denen ja das Bariumsuperoxyd gehört, die zum Bleichprocess erforderliche Sauerstoffmodification enthalten.

§. 148.

Chlorbarium.

Das Chlorbarium (chlorure de baryum, *chloride of barium*) hat im krystallisirten Zustande die Formel BaCl + 2HO und besteht in 100 Theilen aus

Barium	56,15	Theilen
Chlor	29,09	„
Wasser	14,76	„
	100,00	

100 Theile krystallisirten Salzes lösen bei 0,32° 6 Th. Chlorbarium und für jeden Grad darüber 0,271 Th. mehr, bei 15,6° lösen sie 43,5, bei 105,5° 78 Th. des Salzes auf. Bei 18,1° löst sich 1 Theil krystallisirtes Chlorbarium in 2,257 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit auf, deren Dichte 1,285 ist; die bei 8° gesättigte Lösung hat eine Dichte von 1,27. In concentrirter Salzsäure ist das Chlorbarium gar nicht, in absolutem Alkohol, selbst in siedendem, nur wenig löslich (400 Th. Alkohol lösen 1 Th. Chlorbarium).

Man stellt im Grossen das Chlorbarium dar:

1) aus dem Witherit, durch Lösen desselben in Salzsäure, wobei die Kohlensäure des Witherits (= 23,4 Proc.) als werthvolles Nebenprodukt, unter Umständen als Hauptprodukt auftritt. Nach Kuhlmann's Vorschlägen [1]) gewinnt man es nebenbei in den Schwefelsäurefabriken, wenn es sich darum handelt, die Säuredämpfe vollständig zu beseitigen Zu dem Ende werden die letzten Bonbonnes, die zur Absorption des salzsauren Gases bei der Darstellung des Glaubersalzes

1) Jahresbericht 1856 p. 73; 1857 p. 96.

aus Kochsalz dienen, mit einer Mischung von Wasser und gemahlenem Witherit gefällt. Hierin werden die letzten Antheile des salzsauren Gases unter Bildung von Chlorbarium verschluckt. — Aus einem Gemisch von Witherit und Chlormangan lässt sich nach starkem Glühen mit Wasser aller Baryt des Witherits mit Wasser als Chlorbarium ausziehen. — Wenn man nach dem (patentirten) Verfahren von Kunheim[1]) kohlensaures Ammoniak durch Sublimation eines Gemenges von Salmiak mit Barytcarbonat darstellt, so tritt als Nebenprodukt Chlorbarium auf;

2) aus dem Schwerspathe. Eine der ältesten Methoden der Chlorbariumdarstellung bestand darin, Schwerspath durch geeignete Behandlung mit kohlehaltigen Körpern zu Schwefelbarium zu reduciren und letzteres durch Salzsäure in Chlorbarium überzuführen, wobei man sich bemühte, das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas (34,3 Proc. Schwefelsäure vom Gewichte des angewendeten Schwerspathes repräsentirend) in irgend einer Weise zu verwerthen. — Wird Schwefelbarium mit concentrirter Chlormagnesiumlösung, wie sie bei der Verarbeitung der Kainite und Carnallite auftritt, zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, so erhält man beim Auslaugen der calcinirten Masse Chlorbarium.

Gegenwärtig sucht man das durch Reduktion des Schwerspathes entstandene Schwefelbarium in anderer Weise in Chlorbarium überzuführen, nämlich α) nach Godin's Patent[2]), indem man 100 Th. Schwerspath, 35—50 Th. Kohlenklein, 15—25 Th. Kalkstein und 40—60 Th. Chlorcalcium auf der Sohle eines Sodaofens calcinirt. Die calcinirte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Chlorbariumlösung zur Krystallisation abgedampft. Der Vorgang hierbei ist folgender. Das durch Reduktion des Schwerspathes entstandene Schwefelbarium setzt sich mit dem Chlorcalcium zu Chlorbarium und (in Wasser unlöslichem) Schwefelcalcium um. Der zugesetzte Kalkstein, der durch das Calciniren in Aetzkalk übergeht, befördert nach Godin's Meinung, die Unlöslichkeit des Schwefelcalciums.

Der Seite 197 erwähnte Tachhydrit, $CaCl, 2MgCl + 12HO$ dürfte zum Aufschliessen des Schwerspathes nach Godin's Princip (1855 indessen schon von Asselin[3]) vorgeschlagen), um so beachtenswerther sein, als das Chlormagnesium darin, ehe der Schwerspath reducirt wird, in Salzsäure und Magnesia zersetzt wird. Nur muss, dass diese Reaktion erschöpfend erfolge, der Tachhydrit vorher in Wasser gelöst und die Lösung mit dem Schwerspathpulver und der Kohle gemengt, zur Trockne verdampft werden.

1) Jahresbericht 1866 p. 202.
2) Jahresbericht 1855 p. 109; 1864 p. 256; 1865 p. 318; 1866 p. 252.
3) Jahresbericht 1855 p. 109.

β) Nach Fr. Kuhlmann's Methode [1]) stellt man ein Gemenge von Schwerspath, Manganchlorür und Kohle dar und setzt dasselbe der Hitze aus, wodurch Schwefelmangan und Chlorbarium entstehen, welches letztere von ersterem durch Auslaugen mit Wasser getrennt wird. Diese Reaktion erfolgt auf die Weise, dass der schwefelsaure Baryt durch die Kohle unter Bildung von Kohlenoxydgas zu Schwefelbarium reducirt wird und dieses sich sodann mit dem Manganchlorür zersetzt, so dass der Vorgang folgender Gleichung entspricht: $BaO, SO_3 + MnCl + 4C = BaCl + MnS + 4CO$. Das Eisenchlorid, welches das Manganchlorür in den Chlorrückständen immer begleitet, zersetzt sich ebenfalls mit dem Schwefelbarium und verwandelt sich in Schwefeleisen. Nach mehrfachen Versuchen zur Ermittelung der angemessenen Mengenverhältnisse, die namentlich bei der stattfindenden Unreinheit der Materialien nöthig waren, ist Kuhlmann endlich zu einem Ergebniss gelangt, welches alle seine Erwartungen übertrifft, indem es ihm möglich ist, Schwerspath auf dem angegebenen Wege so vollständig in Chlorbarium zu verwandeln, dass die nicht zersetzte Portion und der Verlust nicht mehr als 3 bis 4 Proc. des in Arbeit genommenen Schwerspaths beträgt.

Das angewendete Verfahren ist folgendes: Die Operation wird in grossen Flammöfen, deren Herd, wie bei den zur Zersetzung des Kochsalzes bei der Sodafabrikation dienenden Oefen, aus zwei durch eine niedrige Brücke von einander getrennten Abtheilungen besteht, ausgeführt. Nachdem ein solcher Ofen eine Zeit lang erhitzt worden ist, bringt man in die hintere Abtheilung desselben ein fein zertheiltes Gemenge von Schwerspath und Steinkohle, lässt eine angemessene Portion des Rückstandes von der Chlorentwickelung, in welchem man vorher die freie Säure durch etwas Kreide oder besser kohlensauren Baryt gesättigt hat, dazu fliessen und vermischt denselben durch Umrühren gut mit der pulverigen Masse. Durch Einwirkung der Wärme wird dieses Gemenge alsbald mehr und mehr von Wasser befreit und dadurch verdickt, was man so weit fortgehen lässt, dass es die Beschaffenheit eines dicken Teigs annimmt. Wenn dies erreicht ist, schafft man es mittelst geeigneter eiserner Werkzeuge über der Brücke hin in die vordere, d. h. die der Feuerung zunächst liegende Abtheilung des Ofens. Hier bläht die Masse sich auf und lässt alsbald Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen, die wegen der Gegenwart von Baryt eine grünliche Farbe haben. Nachdem sie eine Stunde lang der Rothglühhitze ausgesetzt gewesen ist, nimmt man sie als halbflüssigen Teig (etwas consistenter als die Sodaschmelze) aus dem Ofen heraus und lässt sie erkalten, worauf sie eine schwarze Masse bildet, die aus Chlorbarium, ein wenig unterschwefligsaurem Baryt, Schwefelmangan und Schwefeleisen

1) Jahresbericht 1858 p. 199 u. Monit. scientif. 1864 p. 270.

besteht. Wenn man diese Masse, das rohe Chlorbarium, einige Tage an der Luft liegen lässt, wird sie lockerer, indem der unterschwefligsaure Baryt in schwefelsauren Baryt übergeht. Dann wird die Masse mit heissem Wasser ausgelaugt, wozu man dieselben Apparate anwendet, wie zum Auslaugen der Soda. Das Produkt dieser Auslaugung besteht in einer vollkommen klaren Lösung von fast reinem Chlorbarium. Wenn etwas Schwefelbarium darin ist, welches der Flüssigkeit eine gelbe Farbe ertheilt, so fügt man eine Lösung von Manganchlorür (Rückstand von der Chlorentwickelung, aus welchem man durch Digeriren mit pulverisirtem natürlichen kohlensauren Baryt alles Eisen niedergeschlagen hat) hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Wenn umgekehrt etwas Manganchlorür in der Lösung ist, so wird dasselbe durch Zusatz von Schwefelbarium abgeschieden. Man gelangt auf diese Art ohne Schwierigkeit dahin, ein sehr reines Chlorbarium zu erhalten. — Aus dem hierbei fallenden Schwefelmangan, welches allen Schwefel des angewendeten Schwerspathes enthält, kann durch Rösten in denselben Oefen, die zur Verbrennung des Schwefels in den Schwefelsäurefabriken dienen, ein Gemenge von 44,5 Proc. Manganvitriol, 18,9 Proc. Mangansuperoxyd und 36,6 Proc. Manganoxydul erhalten werden, in welchem man den Gehalt an Mangansuperoxyd bis auf 55 Proc. erhöht [1]), wenn man den Röstrückstand mit Natronsalpeter gemengt erhitzt ($MnO, SO_3 + NaO, NO_5 = NaO, SO_3 + MnO_2 + NO_4$).

Das Chlorbarium wird vielfach benutzt, theils als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Barytpräparate, wie des Barytsalpeters, theils zur Darstellung von reiner Salzsäure, theils, und zwar in erstaunlicher Menge, zur Verhütung der Bildung von Kesselstein aus gypshaltigem Wasser, indem es unter Bildung von Chlorcalcium die Entstehung von pulverförmigem Barytsulfat veranlasst, welches sich nie zu einer cohärenten Rinde vereinigt. Das Chlorbarium findet ferner in der Wollfärberei zur Erzeugung von Sächsischblau (in diesem Falle indigblauschwefelsaurer Baryt) Anwendung, welches sich durch grosse Beständigkeit gegen Seifenwasser auszeichnet.

Das Brombarium [2]), $BaBr + 2 HO$, welches neuerdings in grösserer Menge in der Photographie verwendet wird, lässt sich zweckmässig darstellen:

a) aus dem Fünffach-Bromphosphor durch Zusammenbringen mit Wasser:

$$PBr_5 + 8 HO = PO_5, 3 HO + 5 BrH$$

und Neutralisiren der beiden Säuren, der Phosphorsäure und der Bromwasserstoffsäure, mit kohlensaurem Baryt:

$$PO_5, 3 HO + 5 BrH + 8 BaO, CO_2 = PO_5, 3 BaO + 5 BaBr + 8 CO_2.$$

1) Vergl. A. Oppenheim, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1868 p. 247.

2) Jahresbericht 1862 p. 261; 1863 p. 291; 1864 p. 221.

Die vom unlöslichen Barytphosphat (welches durch Zersetzen mit Schwefelsäure auf reine Phosphorsäure und auf Barytweiss verarbeitet wird) abfiltrirte Lösung von Brombarium wird zur Krystallisation abgedampft. Anstatt des kohlensauren Baryts kann man Schwefelbarium zur Neutralisation verwenden;

b) man löst Brom in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure:

$$Br + SO_2 + HO = BrH + SO_3$$

neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und verfährt übrigens wie oben angegeben.

c) Man kann die Darstellung der Arsensäure mit der des Brombariums verbinden, wenn man in eine Mischung von 1 Aeq. arseniger Säure und 5 Aeq. Aetzbaryt mit der erforderlichen Menge Wasser so lange Brom einträgt, als sich dasselbe noch löst, und die Lösung des Brombariums von dem unlöslichen Barytarseniat abfiltrirt, welches letztere durch Schwefelsäure in Barytweiss und in Arsensäurelösung zersetzt wird:

$$AsO_3 + 5\,BaO, HO + 2\,Br = AsO_5, 3\,BaO + 2\,BaBr + 3\,HO.$$

Das Brombarium verhält sich dem Chlorbarium ganz ähnlich, doch ist es in Alkohol leicht löslich.

Das **Jodbarium**, $BaJ + 2\,HO$, wird auf analoge Weise wie das Brombarium und ausserdem auch noch durch Zersetzen von Schwefelbarium mittelst Jod ($BaS + J = BaJ + S$) dargestellt. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, werden aber schon durch die Kohlensäure und die Feuchtigkeit der Luft zersetzt.

§. 149.

Salpetersaurer Baryt.

Der **salpetersaure Baryt** oder **Barytsalpeter** (azotate de baryte, *nitrate of baryta*) krystallisirt ohne Krystallwasser, hat die Formel BaO, NO_5 und besteht in 100 Theilen aus

Baryt	58,57
Salpetersäure	41,43
	100,000

Er ist luftbeständig. 1 Th. davon braucht an Wasser zu seiner Lösung

20	Theile von	0°
12,5	„ „	15°
11,66	„ „	20°
5,9	„ „	49°
3,4	„ „	86°
2,8	„ „	101,6°

In Alkohol ist er unlöslich. Beim Erhitzen wird derselbe zuerst in salpetrigsauren Baryt, dann in Aetzbaryt verwandelt. 1 Kilogr.

Barytsalpeter giebt beim Glühen 238 Liter eines Gasgemenges, bestehend nach H. Deville und Debray[1]) in 100 Theilen aus

Stickoxydul	1,0
Stickstoff	32,3
Sauerstoff	66,7
	100,0

welches sich sehr gut anstatt des reinen Sauerstoffgases zu technischen Zwecken verwenden lässt.

Man stellt im Grossen den Barytsalpeter dar:

1) als Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation[2]), indem man die aus den Bleikammern abziehenden Gase durch ein System von 30 Bonbonnes leitet. Die ersten zehn enthalten etwas Wasser und dienen als Condensatoren, die nächstfolgenden zehn sind mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt gefüllt; in den letzten zehn befindet sich Wasser und fein gemahlener Witherit. Durch diese Anordnung erhält man in der zweiten Abtheilung der verbundenen Gefässe schwefelsauren Baryt und in der dritten salpetersauren Baryt. Selbstverständlich kann man die salpetrigen Dämpfe, die sich bei der Darstellung vieler technisch-chemischer Präparate bilden, z. B. bei der Ueberführung des Benzols in Nitrobenzol, der arsenigen Säure in Arsensäure, bei der Darstellung des salpetersauren Silberoxydes etc., dadurch, dass man diese Dämpfe in ein Gemisch von Barytcarbonat und Wasser leitet, zur Gewinnung von salpetersaurem Baryt verwenden;

2) aus Chilisalpeter und Chlorbarium. Diese von A. Duflos zuerst in Vorschlag gebrachte Methode der Darstellung von Barytsalpeter ist von Fr. Kuhlmann[3]) in die Praxis eingeführt und auch nachträglich von P. Bolley[4]) beschrieben worden. Man lässt eine in der Wärme gesättigte Lösung von gereinigtem Chilisalpeter auf 1 Aeq. Chlorbarium einwirken, wobei Chlornatrium und Barytsalpeter entstehen, von welchem letzteren sogleich 80 Proc. in kleinen Krystallen erhalten werden können. Eine fernere Quantität erhält man durch Abdampfen und Krystallisation der Mutterlauge. 100 Th. krystallisirtes Chlorbarium geben nahezu 106 Th. Barytsalpeter.

3) Wie vor einer Reihe von Jahren vorgeschlagen wurde, lässt sich der Barytsalpeter auch nach der gewöhnlichen Methode der Salpeterbildung aus faulenden Thiersubstanzen und Witherit darstellen. Angesichts der billigen Preise des Chilisalpeters ist aber gegenwärtig vorstehendes Verfahren nicht mehr empfehlenswerth.

Der Barytsalpeter kann in vielen Fällen an die Stelle des Kali- oder Natronsalpeters treten, so z. B. zur Bereitung von Schiess- und

1) Jahresbericht 1862 p. 192.
2) Jahresbericht 1857 p. 89.
3) Jahresbericht 1858 p. 203.
4) Jahresbericht 1860 p. 203.

Sprengpulver, in der Feuerwerkerei, zur Bereitung der Masse der Zündrequisiten, zum Reinigen der Glasmasse, zur Darstellung von Salpetersäure ohne Destillation (indem man eine concentrirte wässerige Lösung von salpetersaurem Baryt durch Schwefelsäure von dem Baryt befreit) und zur Entwickelung von technischem Sauerstoffgase, wobei als Nebenprodukt Aetzbaryt auftritt.

§. 150.

Kohlensaurer Baryt.

Der **kohlensaure Baryt** (Barytcarbonat, carbonate de baryte, *carbonate of baryta*) hat die Formel BaO, CO_2 und besteht in 100 Th. aus:

Baryt	76,6 Th.
Kohlensäure	23,4 „

Er findet sich (siehe Seite 419) in grosser Menge in der Natur als Witherit (im Jahre 1783 von Dr. Withering entdeckt) und erscheint künstlich durch Fällen eines löslichen Barytsalzes mit einem Alkalicarbonat dargestellt als weisses amorphes Pulver, welches nach den Versuchen von Fresenius in

14,137 Th.	kaltem Wasser
15,431 „	heissem „

sich löst. In kohlensäurehaltigem Wasser ist es namentlich unter Druck in reichlicher Menge löslich. R. Wagner[1]) erhielt aus 1 Liter der kohlensauren Barytlösung beim Kochen 7,25 Grm. chemisch reines Barytcarbonat. Der kohlensaure Baryt verliert seine Kohlensäure nur beim heftigsten anhaltenden Glühen, verhältnissmässig leicht geschieht dies aber, wenn man ihn mit Kohlenpulver mischt oder überhitzte Wasserdämpfe darüber leitet.

Man stellt den kohlensauren Baryt im Grossen dar 1) durch Zersetzen von Schwefelbarium mit feuchter Kohlensäure (vergl. Seite 424); 2) durch Fällen einer Lösung von Chlorbarium mit kohlensaurem Natron, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages; 3) durch Fällen einer Lösung von Barytbicarbonat mit Aetzbaryt; 4) durch Kochen einer Lösung von Barytbicarbonat ($BaO, 2\,CO_2, HO = BaO, CO_2 + CO_2, HO$); 5) nach Brunner's Vorschrift[2]) durch mässiges Glühen eines Gemenges von 2 Th. Chlorbarium, 1 Th. calcinirter Soda und 2 Th. Kochsalz und Uebergiessen des geglühten und geschmolzenen Gemenges nach dem Erstarren in einer Schale mit kaltem Wasser. Der als feinkörniges Pulver ausgeschiedene kohlensaure Baryt kann sehr leicht ausgewaschen werden.

1) Jahresbericht 1867 p. 211.
2) Jahresbericht 1858 p. 203.

Der kohlensaure Baryt (in den meisten Fällen in Form von fein gepulvertem Witherit) kann in einer Unzahl von Fällen bei der Darstellung technisch-chemischer Präparate Anwendung finden, zu denen man gewöhnlich kohlensauren Kalk oder auch Magnesit verwendet (siehe Barytweiss). Wie Seite 284 eingehend erörtert wurde, ist der kohlensaure Baryt (und ebenso das Bicarbonat) zum Zersetzen des Glaubersalzes behufs der Sodafabrikation in Anwendung gekommen, obwol ohne finanziellen Erfolg.

In England und in Frankreich[1]) ist der Witherit wiederholt zur Herstellung vorzüglicher Sorten von Krystall- und Spiegelglas angewendet worden. Ein von Péligot untersuchtes treffliches Spiegelglas der Art bestand aus 46,50 Kieselerde, 39,20 Baryt und 14,30 Kalk. Auch dient er dort allgemein unter dem Namen Rattenstein (*rats stone*) zum Vergiften der Ratten und Mäuse.

§. 151.

Schwefelsaurer Baryt.

Der schwefelsaure Baryt (Barytweiss, Permanentweiss, blanc fixe, sulfate de baryte, *sulfate of baryta*), BaO, SO_3 besteht in 100 Theilen aus

Baryt	65,6 Th.
Schwefelsäure	34,3 „

und enthält 13,7 Proc. Schwefel. Als Schwerspath (spath pesante, *heavy spar*) ist er der Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Barytpräparate. 1 Centner (50 Kilogr.) davon (vollständige Aufschliessung selbstverständlich vorausgesetzt) kann geben

kohlensauren Baryt, BaO, CO_2	83,7 Kilogr.
Chlorbarium, $BaCl + 2HO$	104,7 „
Barytsalpeter, BaO, NO_5	120,0 „
Barythydrat, BaO, HO	73,4 „

Der Schwerspath dient in fein gemahlenem Zustande zum Vermischen des Bleiweisses (vergl. Bd. I p. 463), des Chromgelbes, einiger Kupferfarben, des Ultramarins und der meisten Fabrikate der Farbenfabriken; der Verbrauch an Schwerspathpulver zu diesem Zwecke ist ein ganz enormer! Ferner dient der Schwerspath zur Herstellung von gewissen Sorten von Fayence, z. B. zu den *Dry bodies* der Engländer und zur Fabrikation des Jaspisgutes (*Jasper*), eines weissen unglasirten Steinzeuges, das dem Wedgwood sehr nahe steht. Auch in der Fabrikation von Flaschenglas ist der Schwerspath im hohen Grade beachtenswerth. Nachdem 1830 schon Berthier[2]) seine Anwendbarkeit in

1) Vergl. G. Bontemps, Guide du verrier, Paris 1868 p. 78.
2) Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie X p. 308.

dieser Hinsicht dargethan hatte und einige Jahre später Baudrimont und Pelouze[1]) dichtes, homogenes und leicht schmelzbares Glas mittelst Schwerspath, Glaubersalz, Kohle und Sand dargestellt, welches leichter zu verarbeiten war als das gewöhnliche Glas, hat es in neuester Zeit Jeanne[2]) in Lyon mit Erfolg versucht, den Schwerspath in die Fabrikation von Flaschen- und Fensterglas einzuführen[3]).

Zu Reservoirs und Bassins in chemischen Fabriken, welche der Einwirkung von siedender Lauge etc. widerstehen sollen, empfiehlt H. Kalisch[4]) in Trier das Ausfüttern mit Platten aus Schwerspath.

Von ungleich grösserer Bedeutung als der Schwerspath ist der künstlich dargestellte schwefelsaure Baryt oder das Baryt- oder Permanentweiss, nicht allein wegen der Vielseitigkeit seiner Anwendung, sondern auch, weil er fast überall in der Barytindustrie zum Vorschein kommt und das werthvolle Endprodukt in fast allen Fällen ist, in denen der Baryt industrielle Anwendung findet. Man stellt das Barytweiss meist direct durch Fällen von Schwefel- oder Chlorbarium mit Schwefelsäure oder durch Behandeln von Witherit, ohne ihn zu pulverisiren, mit verdünnter Schwefelsäure, welcher 2 bis 4 Proc. Salzsäure zugesetzt wurde, dar. Die Salzsäure wirkt auf die Weise, dass sie beständig Chlorbarium bildet, welches von der Schwefelsäure sofort wieder zersetzt wird. Letzterer, von Pelouze[5]) herrührenden Methode gebührt der Vorzug, obgleich sie nicht überall befolgt werden kann, denn nach ersterem Verfahren erhält man ein schwefelhaltiges Produkt (entweder weil das Schwefelbarium Barythyposulfit oder ein Polysulfuret des Bariums enthielt), das beim Aufbewahren gern säuert und zu vielen Zwecken, wo neutrales Barytweiss Erforderniss ist, keine Verwendung finden kann. Weit wichtiger als die directe Methode der Darstellung des schwefelsauren Baryts ist die indirecte Darstellungsart, wobei das Barytweiss als Nebenprodukt auftritt. Dies ist nun der Fall bei der Herstellung zahlloser chemischer und technischer Präparate, so, wenn man vorläufig noch von der Fabrikation von Aetznatron aus Glaubersalz und Aetzbaryt absieht, wobei Barytweiss in den erheblichsten Mengen auftritt (vergl. Seite 286), z. B. bei der Gewinnung: a) von Weinsäure, die man nach Kuhlmann's Vorschlage[6]) darstellt, indem man die Hälfte der im Weinstein enthaltenen Säure durch kohlensauren Baryt in der Wärme neutralisirt und die dabei entstehende Lösung von neutralem weinsaurem Kali, wie es gegenwärtig zweckmässig

1) Journ. für techn. und ökonom. Chemie XVII p. 263.

2) Monit. scientif. 1868 p. 1042.

3) Ueber die Vortheile der Fabrikation von Barytglas siehe G. Bontemps, Guide du verrier. Paris 1868 p. 78.

4) Jahresbericht 1861 p. 250.

5) Jahresbericht 1859 p. 212.

6) Jahresbericht 1858 p. 431.

in pharmaceutisch-chemischen Laboratorien geschieht, auf Kali tartaricum verarbeitet, oder dieselbe durch Chlorbarium zersetzt. Der erhaltene weinsaure Baryt wird nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt u. s. w. Freilich trifft diese Methode nach A. W. Hofmann[1]) der Vorwurf, dass das Baryttartrat in Wasser leichter löslich ist als das Kalktartrat, und dass daher beim Auswaschen des Niederschlages viel verloren gehe. b) von Citronensäure[2]). Auch bei der Darstellung dieser Säure lässt sich der Kalk mit Vortheil durch Baryt (anfangs kohlensauren Baryt, Vollenden der Sättigung mit Aetzbaryt) ersetzen. Einmal ist der citronensaure Baryt weniger löslich als der citronensaure Kalk, das andere Mal krystallisirt die aus dem Barytsalze abgeschiedene Säure leichter als die aus dem Kalksalze erhaltene, da letztere stets gypshaltig ist; c) von Essigsäure[3]). Wird roher Holzessig mit kohlensaurem Baryt oder mit Schwefelbarium gesättigt, so erhält man essigsauren Baryt, welcher durch vorsichtiges Rösten von den Theerstoffen befreit werden kann. Die Lösung des essigsauren Baryts wird durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure zersetzt, wobei man, ohne Destillation, Essigsäure und Barytweiss erhält; d) von essigsaurer Thonerde. Die unter dem Namen Rothbeize in der Färberei und Zeugdruckerei angewendete Lösung von Thonerdeacetat wird bekanntlich mittelst Bleizucker und Alaun dargestellt. Anstatt des Bleizuckers lässt sich essigsaurer Baryt anwenden, wobei man den Vortheil hat, dass man anstatt des schwer zu verwerthenden Bleisulfates Barytweiss erhält; e) von Salpetersäure[4]). Durch Zersetzen einer concentrirten Lösung von Barytsalpeter mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure erhält man, nachdem das Barytweiss sich abgeschieden, ohne Destillation, nicht zu sehr verdünnte Salpetersäure, die in vielen Fällen, ohne weiter concentrirt zu werden, Anwendung finden oder durch Erhitzen bei 100° bis auf 1,13 spec. Gewicht (= 19 Proc. Salpetersäure) gebracht werden kann; f) von Chromsäure[5]). Für technische Zwecke zersetzt man den chromsauren Baryt mit Schwefelsäure, wobei gelb gefärbter schwefelsaurer Baryt entsteht, der sich rasch absetzt und als Barytgelb Anwendung findet, und eine etwa 10° B. starke Lösung von Chromsäure erhalten wird, die man in Steinzeuggefässen oder in Bleipfannen bis auf 50 bis 60° B. concentriren kann; g) von Kalisalpeter. Unter den verschiedenen Methoden der Darstellung von gewöhnlichem Salpeter aus Chilisalpeter giebt es auch eine (nun antiquirte) von Bolley (vergl. Seite 97), nach welcher man den Natronsalpeter durch Chlor-

1) Jahresbericht 1863 p. 512.
2) Jahresbericht 1858 p. 430.
3) Jahresbericht 1858 p. 429; 1859 p. 211.
4) Jahresbericht 1858 p. 141.
5) Jahresbericht 1858 p. 240; 1867 p. 290.

barium in Barytsalpeter (und Chlornatrium) überführt und den Barytsalpeter durch schwefelsaures Kali in Barytweiss mit Kalisalpeter zerlegt; h) von Stearin- und Palmitinsäure. In den Stearinkerzenfabriken, die noch nach dem Kalkverseifungsverfahren arbeiten, werden behufs der Ausscheidung der Fettsäuren aus der Kalkseife jährlich Tausende von Centnern Schwefelsäure in werthlosen Gyps verwandelt. Es liegt daher der Gedanke nahe, zur Verseifung des Talges oder Palmfettes Aetzbaryt anzuwenden, womit der Vortheil verknüpft ist, dass man die benutzte Schwefelsäure fast zu dem Ankaufspreise in Gestalt von Barytweiss verwerthen und aus der von der schweren und sich leicht absetzenden Barytseife abgelassenen Flüssigkeit das Glycerin weit vollständiger abscheiden kann, als wenn man sich des Kalkes zur Verseifung bedient hätte; i) von Stärkezucker. Die Abscheidung der Schwefelsäure aus der Zuckerflüssigkeit, durch Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, ist eine der wichtigsten Operationen der Stärkezuckergewinnung, da von ihr nicht nur die Farbe und Reinheit, sondern auch besonders der Geschmack des Produktes abhängt. Dem zur Neutralisation angewendeten kohlensauren Kalk ist der kohlensaure Baryt vorzuziehen, da der entstandene schwefelsaure Baryt vollkommen unlöslich ist, sich schnell und vollständig ablagert und auch noch vortheilhaft veräussert werden kann; k) von vielen chemisch-pharmaceutischen Präparaten, so von Blausäure ohne Destillation (durch Zersetzung einer Lösung von Cyanbarium mit einem Aequivalent Schwefelsäure und Decantiren der wässerigen Blausäure von dem Barytweissniederschlage), vom Schwefelwasserstoffwasser ex tempore (aus wässeriger Lösung von Schwefelbarium und verdünnter Schwefelsäure und Absetzenlassen des Niederschlages), von Jodwasserstoffsäure (entweder durch Zersetzen einer wässerigen Lösung von Jodbarium mit Schwefelsäure oder besser durch Eintragen von fein zertheiltem Jod in schwefligsauren Baryt, der im Wasser suspendirt ist: $BaO, SO_2 + J + HO = BaO, SO_3 + JH$), von Jod- und Bromkalium (durch Zersetzen von Jod- oder Brombarium mit Kalisulfat, oder durch Sättigen der aus schwefligsaurem Baryt erhaltenen Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali), von wässeriger unterchloriger Säure (aus unterchlorigsaurem Baryt und Schwefelsäure), von Salmiakgeist durch Zersetzen von schwefelsaurem Ammoniak in Lösung mit Barythydrat u. s. w.

In neuerer Zeit hat man mit der Darstellung der Barytpräparate, namentlich des Barytweiss, die hydrometallurgische Kupfergewinnung combiniren wollen, so H. Wagner[1]) in Pfungstadt und Langsdorf[2]) zu Thal-Itter.

1) Jahresbericht 1867 p. 108 und 263.

2) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuss. Staate 1868 p. 142.

§. 152.

Wie aus dem Vorstehenden zur Genüge hervorgeht, wird ein grosser Theil des Schwerspathes, welchen die Barytindustrie in Anspruch nimmt, dem Handel in Gestalt von Barytweiss überliefert. In der Regel kommt es in Teigform (*Blanc fixe en pâte*) mit 20—30 Proc. Wasser vor. Das Barytweiss hat seit etwa 10 Jahren als Wasserfarbe bei der Tapeten-, Buntpapier- und Kartenfabrikation ausgedehnte Anwendung gefunden und scheint überhaupt für viele Zwecke ein Ersatzmittel für Bleiweiss und Zinkweiss werden zu wollen. Das blendende Weiss dieser Farbe ist durch kein anderes Material zu ersetzen, es ist indifferent gegen jede Einwirkung der Luft, der Sonne und der Temperatur, wird durch schwefelwasserstoffhaltige Exhalationen nicht gedunkelt und hat in mehreren Schichten dünn mit Leimlösung aufgetragen eine Deckkraft, welche der des reinsten Kremserweiss am nächsten steht. Bei den geringen Herstellungskosten und dem geringen specifischen Gewichte ist der Preis kaum $^1/_3$ gegen den von Bleiweiss. Als Bindemittel wendet man an Leim oder Kleister, oder auch ein Gemenge von Kleister und Wasserglaslösung. Mit Oelfirniss angerieben deckt das Barytweiss wenig, gut dagegen, wenn es mit einem gleichen Gewicht Zinkweiss gemischt ist. Dass das Barytweiss als Oelfarbe nicht geeignet erscheint, mag seinen Grund zum Theil darin haben, dass es in Folge seiner chemischen Beschaffenheit durch das Oel nicht zersetzt wird, während bei der Anwendung von Zinkweiss und Bleiweiss stets ein kleiner Theil mit der Oelsäure des Firnisses zu Zink- oder Bleipflaster zusammentritt, wodurch der Deckkraft Vorschub geleistet wird. Für den Tapetenfabrikanten ist das Barytweiss ein schätzbares Material in Folge seiner Eigenschaft, sowol mit als ohne Glanzpräparat, durch die Bürste einen sonst unerreichbaren Satinglanz anzunehmen, welcher der Feuchtigkeit widersteht. Die Zimmermaler und Stuccaturarbeiter verwenden ebenfalls das Barytweiss in grossen Mengen. Auf glatter Gyps- oder Kalkwand mit leichter Leimung einige Mal dünn aufgetragen, hierauf mit einer dichten Bürste oder mit einem Linirballen abgerieben, giebt das Barytweiss eine haltbare Glanzfläche von blendendweisser Farbe.

Als mineralisches Lumpensurrogat in der Papierfabrikation ist das Barytweiss sehr geeignet, insofern es weisser ist als das Lenzin und sich feiner zertheilen lässt als der Gyps. Der Zusatz von Barytweiss zur Papiermasse (von Hugo Müller und Warren de la Rue in London in die Papierfabrikation eingeführt) ist in mancherlei Hinsicht vortheilhaft, nämlich ordinäre und mittelfeine Papiere gewinnen dadurch an Weisse, der bei dünnem Papier eintretende Uebelstand des Durchscheinens wird bis zu einem gewissen Grade dadurch aufgehoben, der Festigkeit des Papieres geschieht dadurch kein Abbruch, und endlich wird das Papier durch einen Barytweisszusatz wohlfeiler. — Dass auf

nassem Wege erhaltener kieselsaurer Baryt in der Papierfabrikation als Füllstoff ebenfalls wird Anwendung finden können, unterliegt keinem Zweifel. Aus ökonomischen Gründen ist es aber nöthig, dass dieses Barythydrosilicat als Nebenprodukt bei irgend einem chemischen Processe gewonnen werde. Ob harzsaurer Baryt — durch Fällen von Harzseife mit Chlorbarium erhalten — entweder für sich oder in Verbindung mit harzsaurer Thonerde zur vegetabilischen Leimung Verwendung finden kann, ist erst durch Versuche festzustellen.

Das Barytweiss findet ferner zum Appretiren der Baumwolle und Leinenzeuge Benutzung. Anstatt der Knochenerde und des Zinkoxydes kann es zur Darstellung von Milchglas und Email Verwendung finden.

§. 153.

Barytpräparate von minderer Wichtigkeit.

Ausser den im Vorstehenden geschilderten Barytpräparaten giebt es noch eine Anzahl anderer von geringerer Wichtigkeit, unter denen folgende anzuführen sind:

1) Der chlorsaure Baryt, $BaO, ClO_5 + HO$, ein mit Leichtigkeit krystallisirendes, in 4 Th. kaltem Wasser lösliches Salz, welches in der Feuerwerkerei zur Darstellung grün brennender Feuerwerksätze vielfach Anwendung findet, wird am besten durch längere Zeit fortgesetztes Kochen einer Lösung von Chlorbaryt dargestellt ($3\,BaO, ClO = BaO, ClO_5 + 2\,BaCl$). Barytchlorat und Chlorbarium lassen sich, obwol mit grösserer Schwierigkeit, durch Krystallisirenlassen von einander trennen.

2) Der Chlorbaryt, $BaO, ClO + BaCl$, analog dem Chlorkalk durch Einwirkenlassen von Chlorgas auf Barythydrat dargestellt, dürfte in Lösung vielfache Anwendung finden können. Mit Zinkvitriol zerlegt, fällt ein Gemenge von Barytweiss und Zinkoxydhydrat nieder und in der Lösung bleibt unterchlorige Säure.

3) Der schwefligsaure Baryt, BaO, SO_2 (mit 29 Proc. schwefliger Säure), entweder durch Einleiten von schwefliger Säure in Barytwasser oder durch Zersetzen von Chlorbarium durch schwefligsaures Natron erhalten, ist ein in Wasser fast unlösliches krystallinisches Pulver, welches als Antichlor in den Papiermühlen, zur Bereitung von Jod- und Brombarium und überhaupt in der Industrie in allen Fällen Anwendung finden kann, wo man sich behufs des Bleichens von vegetabilischen und thierischen Stoffen, oder zum Zweck des Schwefelns zur Conservation schnell eine Lösung von schwefliger Säure bereiten will. In diesem Falle zersetzt man das in der erforderlichen Wassermenge suspendirte Barytsulfit mit verdünnter Schwefelsäure.

4) Das Baryt-Aluminat, $Al_2O_3, 3\,BaO$ (?). Vauquel[illegible]

hat schon angegeben, dass man durch Kochen von Thonerdehydrat mit Barytwasser eine Verbindung von Baryt mit Thonerde erhalte, die in Wasser löslich sei. Neuerdings hat Gaudin[1]) auf diese Verbindung wieder aufmerksam gemacht. Man erhalte sie, indem man über ein rothglühendes Gemenge von Kohle, Schwerspath und Thonerde Wasserdämpfe leite, die Fritte, mit siedendem Wasser behandelt, liefere eine farblose Lösung von reinem Baryt-Aluminat, welches frei von Schwefelbarium sei. Diese Verbindung kann möglicherweise für die Technik von Wichtigkeit werden, abgesehen von dem beachtenswerthen Umstande, dass ihre Bildung auf einem eigenthümlichen Verfahren der Aufschliessung des Schwerspathes beruht.

5) Der basisch-chromsaure Baryt findet, wie Band I p. 488 angegeben, unter den Benennungen Barytgelb, gelbes Ultramarin, *Jaune de Steinbühl*, als gelbes Farbematerial beschränkte Anwendung.

1) Jahresbericht 1862 p. 290.

V. Die Strontianpräparate.

§. 154.

Allgemeines.

Der Strontian kommt in der Natur in den beiden Mineralien Cölestin und Strontianit vor. Ersteres ist schwefelsaurer Strontian SrO, SO_3 oder $\left.\begin{matrix}\ddot{S}\Theta_2 \\ Sr_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$ und besteht in 100 Theilen aus

Strontian	56,40
Schwefelsäure	43,60

Der Strontianit dagegen ist kohlensaurer Strontian SrO, CO_2 oder $\left.\begin{matrix}\ddot{C}\Theta \\ Sr_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$ und enthält in 100 Theilen

Strontian	70,17
Kohlensäure	29,83

Ausserdem ist zu erwähnen, dass Strontiumverbindungen fast stete Begleiter der Bariumverbindungen sind.

Der Cölestin gehört im Allgemeinen weder zu den sehr verbreiteten Mineralkörpern, noch zu denen, welche in bedeutenden Massen vorkommen. In grösserer Menge findet er sich bei Bristol in England, bei Edinburgh, in Salzburg und Tyrol, bei Aarau in der Schweiz, zu Dornburg bei Jena, zu Bouveron bei Toul (Meurthe), zu Frankstown in Pennsylvanien und zu Ratibor in Oberschlesien. Für die Darstellung der Strontianpräparate ist letzteres Vorkommen von Belang. Krocker[1]) fand in einem Lager daselbst, was bis zur Zeit der Untersuchung für Kalkmergel oder gypshaltiger Mergel gehalten worden war, 82,57 Proc. Strontiansulfat.

Der Strontianit findet sich in grösseren Mengen in Schottland, zu Hamm in Westphalen, in Graubündten etc. Seit einiger Zeit kommen Massen von Strontiancarbonat über New-York von der Westküste Südamerikas (Chile, Peru) nach Europa.

Die Aufschliessung des Cölestins und Strontianits erfolgt genau auf dieselbe Weise wie die des Schwerspaths und Witherits.

1) Jahresbericht 1867 p. 251.

§. 155.

Specielle Präparate.

Von den wichtigeren Strontianpräparaten seien folgende angeführt:

1) Der Aetzstrontian, am einfachsten dargestellt[1]), indem man kohlensauren Strontian mit Kohle mischt und das Gemisch unter Durchleitung von Wasserdampf im Flammenofen glüht, bis das Carbonat seine Kohlensäure abgegeben hat. Es löst sich in Wasser unter Freiwerden von Wärme und krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung als sogenanntes Hydrat mit 8 Aeq. Wasser SrO, HO + 8 HO, welche es aber beim Erhitzen verliert, wo dann das Hydrat SrO, HO zurückbleibt.

Eine Lösung von Aetzstrontian in Wasser (Strontianwasser) verhält sich dem Barytwasser durchaus analog und kann in den meisten Fällen statt des Aetzbaryts in Anwendung kommen, so z. B. nach den Vorschlägen von A. Ungerer[2]) zur Darstellung der Soda aus Glaubersalz. Nach der früheren Methode der Verseifung der Fette in der Stearinkerzenfabriken lässt sich, wie J. Pelouze[3]) gezeigt, der Kalk durch Strontian ersetzen. Ob zur Fällung des Rohrzuckers aus Melasse etc. der Kalk und der Baryt durch Strontian ersetzt werden kann, ist noch durch Versuche zu ermitteln. Die von Stammer[4]) im Jahre 1862 in dieser Richtung angestellten Arbeiten haben zu keinem Resultate geführt.

Schwefelsaurer Strontian, Strontiansulfat, Strontianweiss, SrO, SO_3, wie oben erwähnt als Cölestin in der Natur vorkommend, ist krystallisirt oder krystallinisch und hat ein spec. Gewicht von 3,95. Der aus einem löslichen Strontiansalze mit Schwefelsäure oder Natronsulfat gefällte schwefelsaure Strontian ist ein weisser Niederschlag, dessen Beschaffenheit verschieden ist je nach der Art des Salzes, aus welchem es gefällt wurde. Das aus Chlorstrontiumlösung gefällte Strontianweiss ist schwer und krystallinisch, das aus verdünnter Nitratlösung dagegen niedergeschlagene anfänglich voluminös und dem Magnesiahydrocarbonat ähnlich, nach einiger Zeit aber oder sofort beim Erhitzen bis zum Sieden krystallinisch werdend.

Das Strontiumsulfat bedarf zu seiner Lösung 9638 Th. siedendes und 6895 Th. Wasser von 14°; in Wasser, welches etwas Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze enthält, ist es noch weniger löslich, indem es davon 11,800 Th. braucht. Lösungen von Chlorkalium, Chlormagnesium und Chlorcalcium lösen es in namhafter Menge.

Durch Glühen mit Kohle oder durch Erhitzen in Dämpfen flüssiger

1) Jahresbericht 1868 p. 201.
2) Vergl. Seite 286.
3) Jahresbericht 1856 p. 388.
4) Jahresbericht 1862 p. 442.

Kohlenwasserstoffe (Benzol, Petroleum) wird das Strontiumsulfat zu Schwefelstrontium reducirt, dessen Lösung durch Salzsäure in Chlorstrontium, durch eine Lösung von Natronsalpeter in Strontiumnitrat übergeführt werden kann.

Das natürliche Strontiumsulfat dient als Ausgangspunkt zur Darstellung der Strontianpräparate, ferner wurde es zur Fabrikation von Cölestinglas (von Döbereiner) vorgeschlagen, auch hier und da in England in den Potteriedistrikten zur Herstellung der *Dry bodies*, eine Art Steinzeug, verwendet.

Kohlensaurer Strontian, Strontiumcarbonat, SrO, CO_2, kommt in der Natur als Strontianit vor und bildet sich beim Fällen eines löslichen Strontiumsalzes mit einem Alkalicarbonat oder auch durch Erhitzen einer Lösung von Strontiumbicarbonat bis zum Sieden. Sein spec. Gewicht = 3,68. In Wasser ist er sehr wenig löslich (1:18,000), leicht löst er sich in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck. Beim Glühen, namentlich unter Mitwirkung von Wasserdämpfen, giebt er seine Kohlensäure ab.

Gleich dem kohlensauren Baryt (vergl. Seite 437) kann das Strontiumcarbonat in zahlreichen Fällen bei der Darstellung technisch-chemischer Präparate Anwendung finden.

Salpetersaurer Strontian, Strontiumnitrat, Strontiansalpeter, SrO, NO_5, krystallisirt wasserfrei aus einer heissen Lösung, bei niederer Temperatur und aus verdünnterer Lösung dagegen scheidet er sich mit vier Aequivalenten Wasser ab. Die Krystalle verwittern rasch und werden, wie A. Souchay und E. Lenssen[1]) gezeigt, bei 100° wasserfrei. Das wasserfreie Salz bedarf zu seiner Lösung 5 Th. kaltes und 0,5 Th. siedendes Wasser. In Alkohol ist er unlöslich. Bekanntlich ist die Hauptanwendung des Strontiansalpeters, welchen man technisch entweder aus Strontianit und Salpetersäure oder auch Schwefelstrontium (oder Chlorstrontium) und Natronsalpeter darstellt, die zu Rothfeuer (vergl. Seite 183 und 184) und zu rothen Fackeln[2]). In dieser Beziehung ist es nothwendig, dass man den Strontiansalpeter vor seiner Anwendung auf seine Reinheit prüft, weil ein selbst geringer Kalkgehalt den Farbeneffekt stört und man statt der carmoisinrothen Flamme eine gelbrothe erhält. Er zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an. Man trocknet ihn deshalb in einer Porcellanschale im Sandbade, reibt ihn dann in einer erwärmten Porcellanröhre zu einem feinen Pulver und bringt dasselbe sofort in ein gut getrocknetes und erwärmtes Glasgefäss. Die hygroskopische Eigenschaft des Strontiansalpeters verschwindet sofort, wenn man das gut getrocknete Pulver im erwärmten Zustande mit 2—3 Proc. geschmolzenem Paraffin zusammenreibt.

1) Journ. f. prakt. Chemie (1856) LXIX p. 384.

2) Jahresbericht 1864 p. 230.

Chlorstrontium, SrCl, auf dieselbe Weise wie das Chlorbarium dargestellt, ist eine weisse, nicht krystallinische Masse, die sich in Wasser unter Erwärmen löst und aus der Lösung mit 6 Aequivalenten Wasser krystallisirt. An feuchter Luft zerfliessen die Krystalle, in Alkohol lösen sie sich. Die alkoholische Lösung verbrennt mit intensiv rother Farbe. Das Chlorstrontium (wasserfrei) absorbirt 4 Aequivalente Ammoniakgas, welche beim Erwärmen vollständig wieder abgegeben werden.

VI. Die Magnesiapräparate.[1])

§. 156.

Allgemeines.

Die Magnesiapräparate, seit einem Jahrhundert von der pharmaceutischen Chemie ausschliesslich in Anspruch genommen, haben in jüngster Zeit in Folge des massenhaften Auffindens von Magnesiumverbindungen in der Natur (Carnallit, Kainit, Tachhydrit, Magnesit) eine ziemliche Bedeutung gewonnen. Wir werden uns im Nachstehenden darauf beschränken, nur die hervorragenderen der technisch-wichtigen Magnesiapräparate bezüglich ihrer Darstellung und ihrer Verwendung abzuhandeln.

Die Rohstoffe für die Gewinnung der Magnesiapräparate sind:

1) der Magnesit, MgO, CO_2, in 100 Theilen aus

Magnesia	47,619
Kohlensäure	52,381

bestehend, kommt in bedeutender Menge zu Frankenstein in Schlesien[2]) (wo er den Handelsnamen Hagulsit führt), zu St. Katharein in Steiermark, auf der Insel Euboea u. s. w. vor und ist sowol als Kohlensäurespender, wie wegen seines Gehaltes an Magnesia ein ziemlich wichtiges Mineral geworden. Man gewinnt die Kohlensäure daraus entweder durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure, oder vortheilhafter durch einfaches Erhitzen in eisernen Retorten[3]). Diese Art der

1) Literatur: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 34; ferner Jahresbericht 1858 p. 468; 1859 p. 557; 1860 p. 255, 352; 1861 p. 260; 1862 p. 289, 377; 1863 p. 335; 1864 p. 584; 1867 p. 253; 1868 p. 256.

2) Nach einer Analyse von H. Schwarz (Jahresbericht 1862 p. 287) ist der Magnesit von Frankenstein zusammengesetzt aus

Kohlensäure	48,75	93,0 Proc.
Magnesia	44,25	
Sand	5,60	
kohlensaurem Kalk	0,40	
	99,85	

3) Jahresbericht 1862 p. 288; 1867 p. 254.

Kohlensäuregewinnung ist nicht nur für die Mineralwasserfabrikation beachtenswerth, sondern auch für die Herstellung von Natronbicarbonat, Bleiweiss, für die Entkalkung des Zuckersaftes u. s. w. Der Glührückstand, aus gebrannter Magnesia bestehend, findet, wie die Versuche von v. Hauer[1]), von H. Schwarz[2]) und von H. Caron[3]) dargethan haben, am besten zu feuerfesten Backsteinen, zu Tiegeln und zu hydraulischem Mörtel Verwendung. Ihrer Feuerbeständigkeit halber und wegen ihrer Eigenschaft, im weissglühenden Zustande zu leuchten, ist die Magnesia in neuerer Zeit in Form von Magnesiastiften für die Beleuchtung mit Hydro-Oxygengas verwendet worden.

2) Unter den Stassfurter magnesiahaltigen Salzmineralien (vergl. Seite 6) sind drei, welche die Magnesia als Sulfat enthalten, und zwei, in welchen die Magnesia nur als Chlormagnesium enthalten ist. Die ersteren sind der Kieserit ($MgO, SO_3 + HO$), der Schoenit oder Pikromerit ($KO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6\,HO$) und der Kainit ($KO, SO_3 + MgO, SO_3 + MgCl + 6\,HO$), die letzteren der Carnallit ($KCl, 2\,MgCl + 12\,HO$) und der Tachhydrit ($CaCl, 2\,MgCl + 12\,HO$). Fast alle diese Mineralien geben bei ihrer Verarbeitung auf Kalisalze (Chlorkalium, Kalisulfat) als Nebenprodukte Chlormagnesium (neben Brommagnesium) und zuweilen auch Magnesiasulfat.

3) Der Dolomit, wesentlich eine Verbindung von Magnesiacarbonat mit Kalkcarbonat, am häufigsten wol nach der Formel $MgO, CO_2 + CaO, CO_2$ zusammengesetzt, ist als Magnesiamineral durch die Stassfurter Salzmineralien sehr in den Hintergrund gedrängt worden.

§. 157.

Die einzelnen Magnesiapräparate.

1) Die sogenannte kohlensaure Magnesia (*Magnesia carbonica* der Pharmaceuten) ist kohlensaure Magnesia verbunden mit Magnesiahydrat und enthält nach der Analyse einiger aus renommirten chemischen Fabriken entnommenen Mustern in 100 Theilen

	a.	b.	c.
Magnesia	42,56	40,46	41,75
Kohlensäure	33,60	33,57	33,71
Wasser	24,44	25,97	24,54
	100,00	100,00	100,00

Man verlangt von dem Präparate eine äusserst trockene Beschaffenheit.

In Bilin in Böhmen, wo man die kohlensaure Magnesia aus

1) Jahresbericht 1862 p. 377.
2) Jahresbericht 1867 p. 255.
3) Jahresbericht 1868 p. 435.

Bitterwasser und natroncarbonathaltigem Bilinerwasser darstellt, verfährt man nach den Angaben von Osswald[1]) auf folgende Weise. Das Bitterwasser wird auf $^1/_{30}$ seines Volumens eingedampft und in diesem concentrirten Zustande von Seidschütz nach Bilin transportirt. Das Bilinerwasser verdampft man in eisernen Kesseln auf $^1/_{90}$ und lässt die Lauge in Bottichen sich klären. Man erwärmt nun 1 Vol. der alkalischen Lauge auf 40°, mischt dieselbe mit 2 Vol. der Bitterwasserlauge und bringt den entstandenen Niederschlag in Auslaugefässer, deren Seihboden mit Leinwand bedeckt ist. Ist die Natronsulfatlauge, aus welcher man dann Glaubersalz gewinnt, abgelaufen, lässt man einen schwachen Wasserstrom durch die Magnesia fliessen und schliesslich wäscht man noch mit heissem Wasser aus. Der Magnesiaschlamm wird hierauf in lange Tröge gebracht, deren Boden mit Leinwand belegt ist. Sobald die Masse genügende Consistenz angenommen hat, stürzt man sie auf Bretter und lässt sie nun erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Vorwärmeofen und hierauf in dem Trockenofen austrocknen. Der letztere besteht aus etwa 40 muffelartigen Behältern, welche durch eine Feuerung erwärmt werden. In jeden Behälter kommen zwei Bretter mit Magnesia. Nach dem Trocknen wird die Oberfläche der Magnesiastücke durch Abkratzen von dem anhängenden Staube befreit. 70 Kilogr. feuchter Magnesiamasse geben 3 Kilogr. trockenes Präparat.

Nach dem patentirten Verfahren von Pattinson[2]), welches in England allgemein in Anwendung ist, behandelt man behufs der Darstellung von kohlensaurer Magnesia geglühten Dolomit mit Wasser und Kohlensäure unter Druck. Die Magnesia löst sich als Magnesiabicarbonat auf. Indem man die Lösung durch einen Dampfstrom erhitzt, wird kohlensaure Magnesia gefällt, welche sich nach dem Trocknen durch grosse Leichtigkeit auszeichnet. F. Findeisen[3]), welcher, wie es scheint vor Pattinson, das nämliche Verfahren der Darstellung von kohlensaurer Magnesia beschrieben hat, empfiehlt, dieses Präparat aus der Bicarbonatlösung durch gebrannte Magnesia niederzuschlagen.

Was die Löslichkeitsverhältnisse des Magnesiacarbonates in kohlensäurehaltigem Wasser betrifft, so braucht nach G. Merkel[4]) bei einer Temperatur von + 5° 1 Th. kohlensaure Magnesia

bei 1	Atmosphäre	Kohlensäuredruck	761	Th. Wasser
„ 2	„	„	744	„ „
„ 3	„	„	134	„ „
„ 4	„	„	110,7	„ „
„ 5	„	„	110	„ „
„ 6	„	„	76	„ „

1) Archiv der Pharm. LXX p. 242; Pharm. Centralbl. 1852 p. 622.
2) Jahresbericht 1863 p. 335.
3) Jahresbericht 1860 p. 256.
4) Jahresbericht 1867 p. 213.

zur Lösung. Diese Lösung ist unter dem Namen Magnesiawasser *(Eau magnésienne)* in einigen Ländern als Heilmittel gebräuchlich.

Die kohlensaure Magnesia findet als Arzneimittel ausgedehnte Anwendung, ausserdem ist sie vorgeschlagen worden anstatt des Kalkes zum Läutern des Zuckersaftes [1]), zur Darstellung der Lackfarben, besonders des Corallin-Lackes [2]), und in Form von Bicarbonat zur directen Umwandlung von Chlornatrium in Soda [3]).

2) Die schwefelsaure Magnesia, Bittersalz, Epsomsalz, $MgO, SO_3 + 7HO$ besteht in 100 Theilen aus

Magnesia	16,260
Schwefelsäure	32,520
Wasser	51,220
	100,000

und wird in geringen Mengen nur noch dargestellt durch Abdampfen der Bitterwässer und aus der Mutterlauge der Salinen und von der Verarbeitung des Meerwassers, sondern entweder als Nebenprodukt bei der Kohlensäuredarstellung aus Magnesit und Schwefelsäure oder und zwar in bedeutenden Quantitäten aus den Kieseriten Stassfurts (vergl. Seite 5 und 230) [4]). Der Kieserit hat die Eigenschaft, dass er in frischem Zustande in kaltem Wasser fast unlöslich ist, aber unter Wasser in ein feines Pulver zerfällt. Wirft man nun die kieserithaltigen Salze des Abraumes auf ein feines Sieb unter Zuströmen von Wasser, so löst sich Steinsalz auf, der Kieserit zerfällt und das feine Kieseritmehl geht durch die Maschen des Siebes, während der grösste Theil des Anhydrites mit dem ungelösten Steinsalz auf dem Siebe zurückbleibt. Lässt man nun das feine Kieseritmehl unter einem Strome von kaltem Wasser durch eine lange Rinne fliessen, so setzt sich zuerst der schwere Anhydrit ab, dann erst Kieserit, während ein feiner, etwas Boracit enthaltender Thonschlamm durch das Wasser mit fortgerissen wird. Nachdem sämmtliches Wasser abgeflossen ist, wird das Kieseritmehl mit möglichster Rücklassung des Anhydrites in etwas konische hölzerne Formen gethan, worin es zu einer steinharten cementartigen Masse erhärtet, indem die schwefelsaure Magnesia theilweise Wasser aufnimmt, krystallisirt und dabei das Kieseritmehl zusammenkittet. Das Erhärten geschieht unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung, ein Zeichen, dass eine chemische Verbindung des Wassers stattfindet. Die so erhaltenen „Kieseritsteine" geben geglüht und gemahlen eine schwefelsaure Magnesia von 80 bis 90 Proc. mit nur 1 bis 2 Proc. Kochsalz und bilden im rohen Zustande das Material für die Bittersalzfabrikation. Die möglichst verwitterten, d. h. durch Liegen an der Luft und Aufnahme von Wasser löslicher

1) Jahresbericht 1863 p. 454.
2) Jahresbericht 1858 p. 468; 1864 p. 584.
3) Vergl. Seite 270.
4) Jahresbericht 1868 p. 306 u. 309.

gewordenen Steine löst man in eisernen mit Siebböden versehenen Kesseln unter Einströmen von freiem Dampfe auf. Die Laugen werden in Holzbottichen geklärt und geben beim Erkalten in flachen eisernen Gefässen reichliche Anschüsse von schwefelsaurer Magnesia. Man wäscht die feinnadeligen Krystalle mit reinem Wasser zur Entfernung der Mutterlauge und bringt dies gut abgetropfte Salz in eine mit Dampf geheizte Trockenstube. Die Temperatur in derselben darf 30° C. nicht übersteigen, da sonst die Krystalle verwittern und an Ansehen verlieren. In dieser Weise werden jetzt jährlich ca. 50,000 bis 60,000 Ctr. krystallisirtes Bittersalz in Stassfurt hergestellt. Der grösste Theil dieses Bittersalzes geht nach England, wo es zur Appretur leichter baumwollener Gewebe verwendet wird. In neuester Zeit hat man die schwefelsaure Magnesia zur Scheidung der Säfte in der Rübenzuckerfabrikation angewendet (Verfahren von Morgenstern)[1]. Auch zum Leimen der Papiermasse durch Bildung einer Magnesiaharzseife ist das Magnesiasulfat in Vorschlag gebracht worden[2].

Die specifischen Gewichte einer Lösung von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia und ihr Gehalt an Salz stehen nach Oudemans[3]) in folgender Beziehung:

Salzgehalt in Procenten.	*Spec. Gewicht.*
5	1,024
6	1,029
7	1,034
8	1,039
9	1,044
10	1,049
15	1,075
20	1,101
25	1,128
28	1,145
30	1,156
35	1,185
36	1,190
38	1,202
39	1,208
40	1,214

3) Das Chlormagnesium $MgCl + 6HO$, in 100 Theilen aus

Magnesium	11,8
Chlor	35,2
Wasser	53,0
	100,0

bestehend, wird gegenwärtig nicht mehr aus den Mutterlaugen der Salinen und bei der Verarbeitung des Meerwassers, sondern als Neben-

1) Jahresbericht 1868 p 491.
2) Jahresbericht 1861 p. 620.
3) Jahresbericht 1868 p. 310.

produkt bei der Gewinnung der Kalisalze aus den Carnalliten und Kainiten Stassfurt's dargestellt.

Man gewinnt es meist in der Weise, dass man die nach der Abscheidung des Chlorkaliums aus den Carnalliten verbleibende Lauge bis auf etwa 40° B. abdampft. Beim Erkalten krystallisirt das Chlormagnesium heraus, welches entweder in dieser krystallisirten Form oder theilweise entwässert in den Handel gebracht wird. Die geringe Menge Mutterlauge enthält alles Brom, welches in den Abraumsalzen enthalten war und dient zur Gewinnung desselben.

Das Chlormagnesium ist einer ausgedehnten technischen Anwendung fähig. Beim Glühen giebt es den grössten Theil seines Chlorgehaltes in Form von Salzsäure ab (100 Th. krystallis. Chlormagnesium entsprechen 35,2 Th. Salzsäure), weshalb es zur Chlordarstellung verwendet werden kann[1]). Man benutzt es zum Schlichten von Baumwollgeweben (Patent von Townsend, 1866), zur Bereitung der Desinfectionsmasse von C. Süvern in Halle a/S.[2]), zur Darstellung eines Magnesiacementes nach Sorel, zur Fabrikation künstlicher Steine mittelst Sand und Wasserglas, zur Conservation von Holz[3]), zur chlorirenden Röstung in der Metallurgie (Th. Cobley[4]) gewinnt aus armen Kupfererzen das Kupfer durch Rösten der Erze mit Chlormagnesium), anstatt des Steinsalzes zum Versetzen der Alaunlösung in der Weissgerberei, zum Aufschliessen der Phosphorite, Staffelite und Sombrerite, zum Leimen des Papieres[5]), zur Darstellung von Quecksilberchlorid (durch Erhitzen von Quecksilberoxyd mit Chlormagnesium)[6]), zur Aufbereitung der Steinkohlen (nach Bessemer), zur Darstellung des Magnesiums u. s. w. Es giebt wenig chemische Präparate, die eine so grosse Zukunft haben wie das Chlormagnesium.

Nach Oudemans[7]) hat eine Lösung von krystallisirtem Chlormagnesium folgende Dichten:

Proc.	*Dichte.*	*Proc.*	*Dichte.*
5	1,019	30	1,123
10	1,039	35	1,145
15	1,059	40	1,167
20	1,080	45	1,190
25	1,101	48	1,204

1) Vorschlag von Clemm, Jahresbericht 1864 p. 179.
2) Jahresbericht 1868 p. 606.
3) Jahresbericht 1855 p. 388.
4) Jahresbericht 1861 p. 105.
5) Jahresbericht 1861 p. 620.
6) Jahresbericht 1864 p. 306.
7) Jahresbericht 1868 p. 311.

VII. Die Thonerdepräparate[1]).

§. 158.

Der Alaun.

Geschichtliches.

Das, was die Alten unter Alaun *(Alumen)* verstanden, was bei den Griechen unter dem Namen *στυπτηρια* vorkommt, von Dioscorides *τριχῖτες* (haarförmig, Haarsalz) genannt wird, scheint wol nichts anderes als ein aus verwittertem Schwefelkies gebildeter Eisenvitriol, vielleicht auch ein mit schwefelsaurer Thonerde versetzter Vitriol, keineswegs aber diejenige Verbindung gewesen zu sein, welche wir gegenwärtig mit diesem Namen belegen. Beckmann vermuthet, dass der eigentliche krystallisirte Alaun ohne Zweifel zuerst im Orient bereitet worden und dass derselbe vor dem Ende des 12. Jahrhunderts noch nicht in Europa bekannt gewesen sei. Ist dies gegründet, so mag die Kenntniss des Alauns allmälig von Hindostan aus sich verbreitet haben durch Persien und Syrien, wo man schon vor dem Untergange des griechischen Kaiserthums Gebrauch davon machte, und woher derselbe im 14. Jahrhundert nach Italien gebracht wurde. Beckmann hat uns Auszüge aus den Schriften dreier glaubwürdiger Geschichtschreiber geliefert (nämlich des Joannes Jovianus Pontanus, des Peter Bizaro und des Augustin Justinian), welche einstimmig berichten, dass um das Jahr 1460 ein genuesischer Kaufmann, Bartholomäus Perdix (nach Einigen Pernix), der sich mit der Alaunfabrikation

1) Literatur: J. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen Bd. II; Edward Bancroft, Englisches Färbebuch, Nürnberg 1817 Bd. I p. 3; H. Müller, Journ. f. prakt. Chemie LIX p. 257; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 65—69; J. Blumenwitz, Die Alaunfabrikation der Herrschaft Munkács in Ungarn, Wien 1868; Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 131; Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 I p. 331; R. Wagner, Jahresbericht der chem. Technologie, Leipzig 1856—1869 (Bd. I—XIV).

in Syrien bekannt gemacht habe, nach seiner Zurückkunft nach Italien auf der Insel Aenaria (jetzt Ischia) Alaunwerke angelegt habe. Aber diese Geschichtsschreiber versichern auch insgesammt, der Ansicht von Beckmann entgegen, dass Perdix damit weiter nichts gethan, als dass er einen Gewerbzweig wieder nach Italien zurückgeführt habe, der mehrere Jahrhunderte hindurch verloren gewesen sei, eine Kunst, die er selbst in dem Staat von Rocca in Syrien erlernt habe. Beckmann sagt, er habe anfänglich vermuthet, dass dieser Staat Rocca am Euphrat gelegen sei, nachgehends habe er es aber wahrscheinlicher gefunden, dass es Edessa sei, welcher Ort nach Niebuhr noch gegenwärtig Roccha genannt wird. Aus Rocca soll Italien, wie Beckmann mit Leibnitz glaubt, den besten krystallisirten Alaun, mit dem Beinamen von Rocca erhalten haben; Andere hingegen, und darunter auch Julius Cäsar Scaliger, meinen, jener Beiname sei von dem griechischen Worte Rocca, Felsen, entstanden, indem man den Alaun durch Auskochen von Steinen (Alaunsteinen) erhalten habe; diese Meinung scheint die Veranlassung zu der lateinischen Benennung *Alumen rupeum* und zu der französischen *alun de roche* gegeben zu haben, aus welcher in Deutschland der Name Rotzalaun entstand. Noch Andere vermuthen, der Name stamme von den Alaunsteinen *(alum-rocks)* aus den bekannten Alaunminen zu Tolfa zu Civita-Vecchia, wo man lange Zeit den reinsten Alaun gewann. Diese Alaunmine sei unter Papst Pius dem Zweiten von Johann von Castro entdeckt worden, einige Jahre später, als Perdix aus den auf Ischia gefundenen Alaunsteinen Alaun zu bereiten angefangen hatte. Der Reichthum, zu welchem der Papst durch die Ausbeutung der Alaunminen von Tolfa gelangte, veranlasste auch in andern Theilen Italiens ähnliche Unternehmungen, besonders zu Volterra. Der Papst hinderte aber den Fortgang derselben und erhob die Alaunfabrikation zum Monopol, wodurch der Preis des Alauns der päpstlichen Alaunwerke (noch heutzutage römischer Alaun genannt), dergestalt stieg, dass der Alaun aus dem Orient weit wohlfeiler zu haben war, als der von Tolfa. Um sich dieser unangenehmen Concurrenz zu entledigen, gab der Papst vor, dass die Einkünfte aus den Alaunwerken von Tolfa der Vertheidigung der Christenheit gegen die Türken geweiht seien, und drohte Allen, welche Alaun von den Ungläubigen kaufen oder sich verschaffen würden, mit Excommunication. Dasselbe handelspolitische Verfahren wurde auch von einigen seiner Nachfolger eingeschlagen.

In England war das erste Alaunwerk das von Gisborough in Yorkshire, welches gegen das Ende der Regierung der Königin Elisabeth errichtet wurde und zwar auf einem Landgute von Thomas Chaloner, welcher heimlich Arbeiter aus den Alaunwerken von Tolfa kommen liess. Der Papst suchte durch Fluch und Kirchenbann die Abtrünnigen zu schrecken und zurückzuberufen, doch umsonst, die englischen Werke entwickelten sich immer mehr und mehr und die Ironie der Geschichte

wollte es sogar, dass im vorigen Jahrhundert die römischen Alaunwerke in die Hände der Eigenthümer der englischen Fabriken übergingen.

Zu welcher Zeit Deutschland die ersten Alaunwerke erhalten habe, ist nicht genau ermittelt. So viel man weiss, hat man im Jahre 1554 zu Oberkaufungen in Hessen angefangen, Alaun zu sieden; ferner erhielt im Jahre 1558 das Alaunwerk zu Commotau in Böhmen seinen ersten Begnadigungsbrief; im Jahre 1563 entstand endlich zu Niederlangenau in der Grafschaft Glatz ein Alaunwerk, welches aber später wieder einging. Hieraus ist offenbar, dass Deutschland wenigstens ein halbes Jahrhundert früher Alaunwerke besass, als England. Uebrigens nennt schon Agricola in seinem „*De natura fossilium*“ Lib. zwölf verschiedene deutsche Alaunsiedereien, z. B. zu Düben bei Leipzig, zu Dippoldiswalde bei Dresden u. s. w.

In neuerer Zeit ist die Erzeugung von Alaun aus Thon und Schwefelsäure und die aus Kryolith sehr in den Vordergrund getreten.

§. 159.

Specielles über Alaun. Natürlicher Alaun.

Der Alaun (alun, *alum*), ein aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak nach der Formel $Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO$ oder $Al_2O_3, 3SO_3 + NH_4O, SO_3 + 24HO$ zusammengesetztes Salz, welches die hauptsächlichste Form darbietet, unter welcher Thonerde in löslicher Gestalt der Technik dargeboten wird. Zu dem Alaun ist nun in dem letzten Jahrzehnd schwefelsaure Thonerde und thonsaures Natron getreten, um der Industrie im Allgemeinen, speciell der Färberei und Zeugdruckerei billiges und eisenfreies Thonerdesalz zu liefern.

Natürlicher Alaun. Der Alaun kommt in kleiner Menge schon fertig gebildet in der Natur vor, besonders findet er sich als Ausblühung und Auswitterung nicht selten auf dem Alaunschiefer, seltner kommt er in ausgebildeten Krystallen, als vielmehr als Federalaun (Federsalz, Haarsalz, Keramohalit) von haarförmiger Textur vor. Er findet sich vorzugsweise in vulkanischen Gegenden, zumal in den Solfataren, in pyrithaltigen Thonlagern, auf Stein- und Braunkohlenlagerstätten vor. In brennenden Steinkohlenflötzen erzeugt er sich z. B. zu Duttweiler bei Saarbrücken; ebenso bildet er sich häufig in den Spalten der Lava in der Nachbarschaft noch thätiger Vulkane, so am Vesuv, auf Stromboli, in Sicilien (in der Alaungrotte am Vorgebirge von Miseno), in der Auvergne etc. In der Nähe der Vulkane entsteht der Alaun, indem als vulkanisches Produkt auftretende schweflige Säure bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Schwefelsäure übergeht, welche auf die Laven einwirkt und aus der darin enthaltenen Thonerde und dem

Kali Alaun bildet. Auf der Insel Sicilien und den in der Nähe der nördlichen Küste Siciliens gelegenen Inseln Milo und Vulcano gewinnt man den Alaun durch Auslaugen des alaunhaltigen Bodens und Abdampfen der Alaunlösung in bleiernen Pfannen. In compacter Gestalt und zwar in Nieren findet sich der Alaun nur im Thonschiefer. A. von Humboldt beobachtete dieses interessante Factum im südlichen Amerika. Auf dem Markte von Cumana verkaufen Indianer Alaun in Stücken von Zollgrösse und darüber. Der natürliche Alaun hat jedoch mehr mineralogisches als technisches Interesse, indem aller Alaun, welchen die Technik consumirt, künstlich dargestellt ist.

§. 160.
Die Alaunerze.

Die Fabrikation des Alauns (der schwefelsauren Thonerde und des Natronaluminates) gründet sich auf geeignetes und massenhaftes Vorkommen grosser Thonerdeverbindungen, welche die Rohmaterialien dieses Industriezweiges abgeben. Je nach ihren Bestandtheilen zerfallen diese Materialien in folgende Gruppen:

1) In solche, in denen die zur Alaunbildung erforderlichen Bestandtheile (Thonerde, Kali, Schwefelsäure) in solcher Menge vorhanden sind, dass eine Ausscheidung derselben ohne Zusatz von Alkali (Kali oder Ammoniak) lohnend erscheint. Zu dieser Gruppe gehören der Alaunfels und Alaunstein, sowie gewisse Sorten von Alaunschiefer.

2) In solche, in denen nur die Elemente zur Bildung der schwefelsauren Thonerde (Thonerdesilicat und Schwefelkies) vorhanden sind, die Alkalien ganz oder doch zum grössten Theil zugesetzt werden müssen. Zu dieser Gruppe muss man den grössten Theil der Alaunschiefer und die Alaunerze aus der Braunkohlenformation oder die sogenannte Alaunerde rechnen.

3) In solche, welche nur die Thonerde enthalten und denen mithin Schwefelsäure und Alkali zugesetzt werden muss. In diese Abtheilung gehören der Thon, der Kryolith (Fluoraluminium u. Fluornatrium) und der Bauxit (eisenoxydhaltiges Thonerdehydrat).

4) Zu der vierten Gruppe würde man endlich alle jene Materialien der Alaunfabrikation zu rechnen haben, welche wie der Feldspath und die feldspathigen Gesteine Thonerde und Kali in einer zur Alaunfabrikation geeigneten Menge enthalten und denen mithin nur Schwefelsäure zugesetzt werden muss.

§. 161.
Alaun aus Alaunstein.

Erste Gruppe. Die Darstellung des Alauns aus solchen Materialien, die alle Bestandtheile des Alauns bereits enthalten, ist im

Ganzen von untergeordnetem technischem Interesse. Das Hauptmaterial dieser Gruppe ist der Alaunstein oder Alunit (alunite, *alum-stone*), der nur in vulkanischen Gegenden vorkommt und das Produkt der Einwirkung von feuchter schwefliger Säure auf trachytische oder andere Gebirgsarten ist, die reich an Feldspath (Feldspathlava) sind. Er enthält alle Bestandtheile des Alauns, nur in anderen Verhältnissen und findet sich gewöhnlich eingeschlossen in Dausenräumen oder auf Gängen des Alaunfels, dem Muttergestein des Alaunsteins, welches aus einem Gemenge des letzteren mit Quarz besteht. Der Alaunfels findet sich zu Tolfa bei Civita-Vecchia im Kirchenstaate, nächstdem ist sein Vorkommen zu Muzsai und Bereghszasz in Ungarn, am Mont d'Or in Frankreich und auf der Insel Milo bemerkenswerth. Nach den früheren Analysen von Cordier u. A. ist der Alaunstein, sowie er krystallisirt in dem Alaunfels sich findet, eine Verbindung von

Kalium	57
und Thonerdehydrat	43
	100

Es fanden sich in Alaunstein von Tolfa (a) nach Cordier und in dem von Bereghszasz (b) nach Berthier:

	(a)	(b)
Schwefelsäure	35,49	39,42
Thonerde	39,65	37,95
Kali	10,02	10,66
Wasser	14,83	11,97

Al. Mitscherlich[1]) analysirte den Alaunstein von Tolfa (a) und den von Muzsai in Ungarn (b); nach Abzug der aus dem Alaunfels herrührenden Kieselerde ergab sich folgende Zusammensetzung:

	(a)	(b)
Thonerde	36,83	39,15
Schwefelsäure	38,63	36,93
Kalk	0,70	0,49
Baryt	0,29	0,19
Kali	8,99	10,67
Natron	1,81	—
	87,28	87,43
Wasser	12,72	12,57
	100,00	100,00

Aus diesen Analysen folgt für den Alaunstein die Formel $(Al_2O_3, 3\,SO_3 + KO, SO_3) + 2\,(Al_2O_3, 3\,HO)$. E. Brescius[2]) analysirte ebenfalls Alaunstein von Tolfa, sowol ungebrannten (a), als gebrannten (b):

1) Journ. f. prakt. Chemie LXXXIII p. 464; Jahresbericht 1861 p. 251.
2) Polyt. Centralbl. 1857 p. 1105; Jahresbericht 1857 p. 165.

	(a)	(b)
Thonerde	35,0	57,3
Kali	8,0	14,5
Eisenoxyd	2,1	1,2
Schwefelsäure	37,5	22,2
Kieselsäure	1,9	2,5
Wasser	14,5	1,3
	99,0	99,0

§. 162.

Die Fabrikation des Alauns aus dem Alaunstein (oder Alaunfels)[1]) gründet sich darauf, dass das Wasser nicht auf den ungebrannten Alaunstein einwirkt, wohl aber aus dem gebrannten Gestein Alaun auszieht. Durch das Brennen verliert das Thonerdehydrat sein Wasser. Im entwässerten Zustande setzt es der Auflöslichkeit des Alauns keinen Widerstand entgegen, während es als Hydrat mit dem Alaun eine basische und unlösliche Verbindung bildet. Für die Ausbeute an Alaun ist daher das Brennen so auszuführen, dass das Thonerdehydrat alles Wasser verliere, das Erhitzen aber nicht zu weit gehe, weil sonst auch nach dem Brennen das Wasser nur unvollständig seine Wirkung äussert, indem in starker Rothglühhitze sich die schwefelsaure Thonerde in Thonerde, schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, auch das schwefelsaure Kali sich zersetzt, dessen Kali mit der Kieselerde und Thonerde zusammentritt.

Die Alaunwerke zu Tolfa bei Civita-Vecchia wurden um das Jahr 1460 (unter Pius II.) von dem Genuesen Castro angelegt, einige Jahre später, als Perdix auf der Insel Ischia die erste europäische Alaunfabrik (aus Alaunsteinen) angelegt hatte. Der Reichthum, zu welchem der Papst durch die Ausbeutung der Alaunminen in Tolfa gelangte, veranlasste auch in andern Theilen Italiens ähnliche Unternehmungen, so zu Volterra in Toskana (die Fabrik wurde von Antonio de Piena angelegt) und in der Umgegend von Neapel. Der Papst hinderte aber den Fortgang dieser Fabriken und erhob die Alaunfabrikation zu einem Monopol der Kirche, wodurch der Preis des Alauns der päpstlichen Alaunwerke, der heutzutage noch römischer Alaun (alun romain, *roman alun*) genannt wird, dergestalt stieg, dass der Alaun aus den im Orient, namentlich in Syrien, bestehenden Alaunfabriken, trotz der grossen Entfernung und der dadurch bedingten hohen Frachtsätze, billiger bezogen werden konnte als der von Tolfa. Um sich der gefährlichen Concurrenz zu entledigen, schützte der Papst vor, die Einkünfte aus den Alaunwerken zu Tolfa seien der Vertheidigung

1) Eine ausführliche Beschreibung der Fabrikation von Alaun aus den Alaunsteinen Ungarns von J. Blumenwitz findet sich Jahresbericht 1868 p. 314—322.

der Christenheit gegen die Türken geweiht, und drohte Allen, welche Alaun von den Ungläubigen kaufen oder sich verschaffen würden, mit der Excommunikation. Dieselbe Handelspolitik wurde auch von mehreren seiner Nachfolger eingeschlagen. Die römischen Alaunwerke bestehen aller Concurrenz ungeachtet heutigen Tages noch und beschäftigen 600 bis 700 Arbeiter. Auf der internationalen Ausstellung zu London im Jahre 1862 erhielt der Alaun von Tolfa die Preismedaille.

In Tolfa wird der Alaunstein in niedern Schachtöfen, welche den Kalk- oder Gypsbrennöfen sehr ähnlich sind, oder in Haufen bei einer Temperatur, die der schwachen Rothgluth entspricht, erhalten, wobei der reducirende Theil der Flamme den Alaunstein nicht treffen darf. Bei dieser Temperatur entweichen Wasserdämpfe und schweflige Säure; wo dieselben in reichlicher Menge auftreten, ist die Operation beendigt und die an den Oefen oder Haufen angebrachten Zuglöcher werden an diesen Stellen verschlossen. Hierauf bringt man die erhitzten Steine in mit Cement ausgefütterte Cisternen oder auf gemauerte Bühnen, die mit ausgemauerten Gräben umgeben sind, wo sie 2—3 Monate sich selbst überlassen bleiben. Arbeiter halten die Masse während dieser Zeit stets feucht. Der Alaunstein zerfällt während dieser Zeit zu einem blassröthlichen Brei, welcher mit Wasser von 50° ausgelaugt wird. Nach dem Auslaugen mit heissem Wasser folgt ein zweites mit kaltem Wasser. Die Lauge wird nun, ohne weiteren Zusatz, versotten und dann in die Krystallisirgefässe gebracht, in welchen sich Krystalle, mit einem röthlichen, eisenoxydhaltigen Schlamm vermischt, abscheiden. Die trübe Mutterlauge wird von den Krystallen abgezogen, um in grossen Cisternen die schlammigen Theile abzusetzen, welche alaunhaltig sind und dem nächsten Auslaugen beigegeben werden. Aus dieser Mutterlauge setzt sich vorzugsweise kubischer Alaun ab. Der römische Alaun ist aber gewöhnlich oktaëdrischer Alaun. Wenn man den in Würfeln krystallisirenden Alaun in Wasser löst und die Lösung bis 100° erhitzt, so scheidet sich nach Persoz[1]) und D'Arcet ein Niederschlag ab, aus basisch schwefelsaurem Thonerde-Kali (alun aluminé) bestehend, und die darüber stehende Flüssigkeit giebt beim Abdampfen oktaëdrischen Alaun. Lässt man aber die Flüssigkeit über dem Niederschlage stehen, so löst sich der Letztere beim Erkalten wieder auf und die Lösung giebt beim Abdampfen und Krystallisirenlassen wieder kubischen Alaun. Bei der Fabrikation des römischen Alauns kommt beim Auslaugen des gebrannten Gesteins Alaunlösung mit überschüssiger Thonerde in Berührung, daraus erklärt sich, warum der römische Alaun nicht selten als kubischer Alaun auftritt. Gewöhnlicher Alaun kann auch in kubischen umgewandelt werden, wenn man die Lösung des ersteren mit Thonerdehydrat digerirt und die Lösung nur auf 40° erwärmt. Nach den Ver-

1) Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849 p. 265.

suchen von Löwel[1]) sollen dagegen oktaëdrischer und kubischer Alaun gleich zusammengesetzt sein, obgleich zugegeben werden muss, dass der kubische Alaun sich besonders und vorzugsweise aus Lösungen bildet, welche etwas neutralen Alaun enthalten[2]). — Die fleischrothe Farbe des römischen, ebenso des neapolitanischen Alauns rührt von etwas eingeschlossenem Eisenoxyd her, welches beim Lösen der Krystalle in Wasser ungelöst zurückbleibt. Der römische Alaun enthält Spuren von Eisenoxydalaun (0,0005 Proc. schwefelsaures Eisenoxyd), weshalb und weil er reicher an Thonerde ist als der gewöhnliche oktaëdrische Alaun, er sich in dem Zeugdrucke und in der Färberei als Mordant für gewisse Farben besonders gut eignet.

§. 163.

Alaun aus Alaunschiefer und Alaunerde.

Zweite Gruppe. Der Alaunschiefer, die Alaunerde und die Braun- und Steinkohle erfüllen ihren Zweck als Alaunerze deshalb, weil sie neben einer genügenden Menge von Thonerde auch Schwefelkies und kohlige und bituminöse Theile bei mehr oder weniger lockerer Beschaffenheit enthalten.

Der Alaunschiefer (schiste pyriteux, *pyritic alun-slates or shales*) ist ein mit Schwefelkies durchdrungener, durch Kohle stark gefärbter bituminöser Thonschiefer oder Schieferthon, welcher dem silurischen System des Uebergangsgebirges angehört, und zwar kommt er zwischen dessen ältesten Sandsteinlagern und dem Orthoceratitenkalke vor. Nur an wenigen Orten, vorzüglich Schwedens, wo diese Erze nach der Angabe von Berzelius mit Feldspath gemengt sind, enthält der Alaunschiefer eine so bedeutende Menge Kali, dass ein fernerer Zusatz zu der gesättigten Lauge, behufs der Darstellung einer lohnenden Alaunmenge, nicht mehr nöthig ist. In Belgien, bei Lüttich und anderen Orten, führen die Alaunschiefer einen sehr geringen Kaligehalt, da wenig Feldspath eingesprengt, wol aber eine grosse Menge Thonschiefer darin enthalten ist; und in den Alaunschiefern des Harzes und Thüringens verschwindet der Kaligehalt fast ganz. Für die Alaungewinnung wichtige Fundorte des Alaunschiefers sind Sulzbach bei Saarbrücken (Regierungsbezirk Trier), Klein-Umstand bei Essen, Alaunhütte Gute Hoffnung bei Lintdorf, Alaunhütte von Siebel, Ancora-Alaunwerk, Velbert bei Werden (sämmtlich im Regierungsbezirke Düsseldorf), ferner die Gegend von Lüttich, der Steinkohlendistrikte im Norden Frankreichs, in Böhmen, Sachsen, Schweden und Norwegen, Hurlett und Whitsby in England und

1) Compt. rend. XXXVI p. 595; Journ. f. prakt. Chemie LIX p. 152.

2) Wagner fand in kubischem Alaun aus Tolfa 13,2 Proc. Thonerde, während der gewöhnliche oktaëdrische Kalialaun nur 10,8 Proc. enthält.

Schottland. Der Alaunschiefer kommt häufig in der unmittelbaren Nähe von Steinkohlenflötzen vor.

Beispiele der Zusammensetzung des Alaunschiefers:

	a.	b.	c.	d.
Kieselerde	50,13	52,30	59,86	65,44
Thonerde	10,73	21,67	15,89	14,87
Eisenoxyd	2,27	5,83	0,50	1,05
Kalk	0,40	1,00	0,99	0,15
Magnesia	1,00	2,16	1,68	1,34
Kali	—	—	3,72	4,59
Natron	—	—	—	0,48
Eisenkies	7,53	10,17	Schwefel 0,82	1,25
Kohlenstoff	22,83	0,80	8,65	—
Wasser	2,21	5,08	6,90	—
	97,10	99,01	99,01	89,17

a Alaunschiefer von Garnsdorf bei Saalfeld im Uebergangsgebirge nach Erdmann, b von Wezelstein bei Saalfeld nach Erdmann, c von der Insel Bornholm nach Forchhammer, welcher zu zeigen sucht, dass sich dieser Alaunschiefer aus Tangarten auf dem Meeresgrunde gebildet habe und dass seine Bildung noch fortdauern könne. Bei der Fäulniss der Tangarten wird aus ihren schwefelsauren Salzen Eisenkies gebildet, die Ueberreste mengen sich mit Thon und geben so Alaunschiefer. Aber auch die im Flusswasser suspendirten Theile können, wenn sie so reich an organischen Ueberresten sind wie die der Weichsel und wenn diese die schwefelsauren Salze des Meerwassers zersetzen, das Material zur Bildung des Alaunschiefers liefern. d Alaunschiefer von Opsloë in der Nähe von Christiania nach Forchhammer.

J. Wilson fand in einem Alaunschiefer, welcher zu Hurlet in Schottland auf Alaun verarbeitet wird:

Kieselerde	48,28
Thonerde	26,96
Eisenoxydul	3,72
Kalk	2,38
Magnesia	Spur
Kali	0,24
Eisenbisulfuret	11,13
Wasser	2,02
Kohlenstoff	3,98
Wasserstoff	1,07
Stickstoff	0,62
	100,4

§. 164.

Die Alaunerde (aluminite bitumineux, *alum-earth*) ist eine mit vielen erdigen Theilen und mit Schwefelkies (Vitriolkies) gemengte Braunkohle oder auch ein mit bituminösen Theilen und mit Schwefelkies gemengter Thon. Sie ist meist von dunkelbrauner Farbe, weich, fast zerreiblich und von schieferiger Absonderung. Sie ist ein unter-

geordnetes Glied der Tertiärformation und kommt gewöhnlich mit Braunkohlen zugleich vor, indem sie entweder dieselben überlagert, oder aber zwischen den Braunkohlenflötzen eingelagert ist, oder endlich in den liegenden Thonen derselben in zusammenhängenden, regelmässigen Flötzen, oft von bedeutender Mächtigkeit aufgefunden wird. In der grossen norddeutschen Ebene hat man in der Nähe der Oder bei Freienwalde, Gleissen, Schermeisel und in der Oberlausitz an verschiedenen Orten Alaunerde aufgefunden. Dieselbe kommt (nach H. Müller[1])) in dem höchst unregelmässig abgelagerten, vielfach gestörten Braunkohlengebirge der Mark, gewöhnlich über den Braunkohlenflötzen, aber noch unter dem Septarienthone vor, ist jedoch, ebenso wie die Braunkohlen, niemals zwischen Thonschichten abgelagert, sondern beide haben stets als Hangendes und Liegendes Sand. Anders verhält es sich mit dem Vorkommen der Alaunerde in der Umgegend von Muskau; dort sind vier Erz- und zwei Kohlenflötze übereinander gelagert, jedoch so, dass die Kohlenflötze nicht, wie an den meisten Orten der Mark, unter, sondern zwischen den verschiedenen Erzflötzen, durch Sand- und Thonschichten getrennt, aufgefunden werden. Die mächtige tertiäre Ablagerung der Mark, Posens, der Ober- und Niederlausitz u. s. w. erstreckt sich in ununterbrochener Reihenfolge über die Elbe und Mulde hinaus, bis in die Gegend von Leipzig und Lützen und bedeckt einen nicht unbedeutenden Theil der Provinz Sachsen. Auch hier wurde schon an mehreren Orten Alaunerde gefunden, so bei Koswig, wo dieselbe auch in früheren Jahren erbeutet wurde, und vor allem im Muldenthale, woher schon seit drei Jahrhunderten das Alaunwerk Schwemmsal bei Düben seinen Bedarf nimmt. Der Schwefel ist in der Alaunerde theils in freiem Zustande (durch Schwefelkohlenstoff ausziehbar), theils als Schwefelkies enthalten. Das Eisen findet sich darin theils als Schwefelkies, theils als humussaures Eisenoxydul.

H. Müller fand in der Alaunerde von Bornstädt in der Grafschaft Mansfeld:

	Eigentl. Alaunerz.	Vitriol-Alaunerz.	Vitriolerz.
Organ. Substanzen und Wasser	34,628	45,641	46,926
Kieselerde	33,342	14,023	11,509
Schwefelsäure (in Gyps)	0,270	0,672	0,772
Schwefel	2,652	1,868	3,316
Eisenoxydul	2,529	5,223	6,879
Thonerde	18,733	9,648	5,238
Kalk	1,159	0,735	1,746
Magnesia	1,081	1,019	0,923
Natron	0,193	1,144 (Natron und Kali)	1,005 (Natron und Kali)
Kali	1,776		
Eisenbisulfuret	2,746	19,267	20,385
Mangan	Spuren	—	Spuren
Chlor	Spuren	0,103	0,147
	99,109	99,343	98,846

1) Journ. f. prakt. Chemie LIX p. 260.

Die bei 120° getrocknete kohlige Masse in den Alaunerzen von Bornstädt ergab sich a) für die organischen Bestandtheile des Vitriolerzes (thonige Moorkohle, aus kleinen bituminösen Holzstücken, Pflanzenresten aller Art, Humussubstanzen, mit Thon etc. durchdrungen bestehend) zu 65,444 Kohlenstoff, 5,972 Wasserstoff und 28,584 Sauerstoff, und b) für die organische Masse des Alaunerzes (bituminöser Thon mit zahllosen Resten von Blättern und Gräsern) 65,919 Kohlenstoff, 5817 Wasserstoff und 28,264 Sauerstoff. Diese Zusammensetzung steht zwischen der Zusammensetzung der organischen Masse der faserigen und erdigen Braunkohle.

Ausser in der Mark und in der Provinz Sachsen wird die Alaunerde auch auf Alaun verarbeitet am Rhein bei Bonn und Neuwied, zu Komotau in Böhmen, ferner in Steiermark, Ungarn, Frankreich u. s. w. Die Bedeutung der Alaunerze für die Alaunfabrikation ist in stetem Abnehmen begriffen, in dem Verhältnisse, als die Fabrikation des Alauns mittelst Thon, Kryolith, Bauxit etc. mit Hülfe von Schwefelsäure im Zunehmen begriffen ist. In Preussen beträgt die Erzeugung von Alaun aus der Tertiärformation angehörigen Alaunerden 60 bis 70,000 Ctr. (im Jahre 1861 wurden 426,331 Ctr. Alaunerde gefördert).

Aus Thon und Schwefelkies haltenden Steinkohlen wird Alaun auf der Alaunhütte zu Brzerkowitz in Oberschlesien dargestellt.

Die Darstellung des Alauns aus der Alaunerde zerfällt in sechs verschiedene Operationen und zwar in 1) die Röstung der Alaunerde, 2) das Auslaugen der gerösteten Erde, 3) das Concentriren der Lösung, 4) die Präcipitation des Alaunmehls, 5) das Waschen desselben, 6) das Umkrystallisiren des Alauns. 1) Die bei weitem wichtigste dieser Arbeiten, auf welche nicht genug Sorgfalt verwendet werden kann, ist das Verwitternlassen, resp. Rösten der Erze; denn nur durch eine möglichst billige Erzeugung der schwefelsauren Thonerde können die auf die Verarbeitung von Alaunerde basirten Werke bei dem hohen Preis der alkalischen Zuschlagsmittel den chemischen Fabriken und der Concurrenz des Auslandes gegenüber ihre Existenz behaupten. Ob übrigens zur Erzielung des Maximums an schwefelsaurer Thonerde die Erze einem wirklichen Röstprocesse unterworfen werden müssen, oder ob ein blosses Verwitternlassen derselben genügt, darüber muss die eigenthümliche Beschaffenheit der verschiedenen Erzsorten und die Erfahrung entscheiden. In den meisten Fällen wird aber ein langsames und vorsichtiges Durchrösten der Erze, besonders nachdem dieselben eine Zeit lang vorher der Luft ausgesetzt waren und daher zum Brennen viel zu dicht liegen, unbedingt vortheilhaft sein, weil nur durch eine Röstung der in ihnen enthaltene Schwefel verwerthet und überhaupt eine möglichst vollständige Aufschliessung erzielt werden kann. Was die Alaunerze zu Bornstädt bei Mansfeld betrifft, so wird aus ihnen, nach der Beschreibung

α) in die Darstellung von Bariumsulfuret,
β) in die Ueberführung desselben in Barytcarbonat,
γ) in die Zersetzung letzterer Verbindung in Barythydrat und Kohlensäuregas.

α) Was zunächst die Darstellung des Bariumsulfuretes anlangt, so ist sorgfältig darauf zu sehen, dass durch die Reduktion des Schwerspathes das Monosulfuret und nur diese Schwefelungsstufe des Bariums gebildet werde. Bei jeder Reduktion des Schwerspathes mit Kohle bildet sich aber neben Monosulfuret eine grössere oder geringere Menge Tri- oder Pentasulfuret, deren Gegenwart (von H. Rose schon nachgewiesen) [1]) bei der Herstellung gewisser, in der Technik benutzter Barytpräparate von störendem Einflusse ist. Die Reduktion des Schwerspathes zu Bariummonosulfuret lässt sich leicht ausführen, wenn als reducirendes Agens nicht allein Kohle, wie es bei den bekannten Vorschriften von Liebig und Otto der Fall ist, verwendet, sondern neben dem Kohlenstoff auch die reducirende Eigenschaft des Wasserstoffes verwerthet wird, welcher, wie Pagenstecher vor langer Zeit schon gezeigt hat, in der Glühhitze schwefelsauren Baryt mit Leichtigkeit reducirt, wenn man mit anderen Worten zur Reduktion geeignete Kohlenwasserstoffe verwendet. Schon Berzelius fand, dass die Reduktion des Schwerspathes vollständig vor sich gehe, wenn man der Kohle (1 Th.) Harz (2 Th.) beimenge. Es liegt daher nahe, die Reduktion des Schwerspathpulvers in der Weise anzuordnen, dass dasselbe mit 20—25 Proc. Asphaltpech (der Theerölfabriken) innig gemischt und die Mischung auf der Sohle eines Flammenofens (bei reducirendem Feuer) geglüht wird. Der sonst zur Bildung von Bariumpolysulfureten Veranlassung gebende Schwefel wird hier in Form von Schwefelkohlenstoff oder geschwefelten Kohlenwasserstoffes entfernt. Die Dauer des Calcinirens richtet sich nach der Quantität der Beschickung und nach der Feinheit des Schwerspathpulvers. Barytweiss im glühenden Zustande mit Petroleumdämpfen behandelt, giebt unter Bildung von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure, Schwefelbarium. Es wäre denkbar, dass gewisse, zur Beleuchtung nicht verwendbare Produkte der Petroleumindustrie und Mineralölfabrikation zu obigen Zwecken Verwendung finden könnten.

β) Die Ueberführung des Schwefelbariums in Barytcarbonat kann dadurch stattfinden, dass man die calcinirte Masse aus dem Flammenofen in Thonretorten krückt und dort in bekannter Weise durch Darüberleiten von feuchter Kohlensäure von allem Schwefelwasserstoff befreit. Der möglicherweise in Form von Mehrfachschwefelbarium vorhandene Schwefel giebt hierbei zur Bildung von Barytsulfat Anlass. Das entweichende Schwefelwasserstoffgas wird nach E. Kopp's Vorschlägen in Schwefel oder in Schwefelsäure übergeführt.

1) Poggend. Annal. LV p. 537.

γ) Das Barytcarbonat wird endlich, wie oben angegeben, durch Wasserdämpfe in Aetzbaryt übergeführt.

Bei der Behandlung des Schwefelbariums mit feuchter Kohlensäure ist darauf zu achten, dass das Bariumsulfuret nur mässig erhitzt sei, auf keinen Fall bis zum Rothglühen. In letzterem Falle würde nämlich (wie Regnault[1]) nachgewiesen) Wasser zersetzt werden unter Bildung von schwefelsaurem Baryt und Freiwerden von Wasserstoffgas. Zwei Versuche zeigten, wie vollständig Schwefelbarium in Barytsulfat übergeht, nämlich:

1) 1 Grm. Schwefelbarium gaben 525 Kubikcentim. Wasserstoffgas (etwas Schwefelwasserstoffgas enthaltend).

2) 1 Grm. Schwefelbarium, gleichfalls im rothglühenden Zustande mit Wasserdämpfen behandelt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfand, entwickelten 530 Kubikcentim. Wasserstoffgas.

In beiden Fällen bestand der Rückstand aus schwefelsaurem Baryt mit kleinen Mengen von Aetzbaryt und Schwefelbarium. Der Theorie nach hätte 1 Grm. BaS 0,595 Liter Wasserstoffgas geben müssen. 1 Kilogr. Schwefelbarium kann somit 595 Liter Wasserstoff liefern.

§. 145.

Ein zweites Verfahren der Darstellung von Aetzbaryt aus Schwerspath, welches der Prüfung derjenigen Fabrikanten, die mit der Darstellung von Barytpräparaten sich abgeben, angelegentlich empfohlen sei, ist folgendes: Calcinirt man bei anhaltender Rothglühhitze ein Gemenge von gepulvertem Schwerspath, Kreide und Kohle (Kokspulver, Pechasphalt, Sägespäne, Steinkohlengrus) in Tiegeln (nicht im Flammenofen), so erhält man beim Auslaugen der calcinirten Masse Aetzbaryt und unlösliches Schwefelcalcium bleibt zurück ($BaS + CaO + HO = BaO, HO + CaS$). Bei Versuchen im Kleinen, wobei 6 Th. Schwerspath, 3 Th. Kreide und 2,5 Th. Steinkohlengrus von magerer Kohle[2]) angewendet wurde, erhielt man eine nur wenig Schwefelbarium enthaltende Lösung von Aetzbaryt. Eine Entschwefelung einer Schwefelbariumlösung durch Digestion derselben mit Kalkhydrat ist nicht ausführbar. Ob ein Zusatz von Natronsulfat zum Schwerspathpulver, um dessen Schmelzung zu bewirken und dadurch eine innige Berührung der Barytmoleküle mit dem Kalk herbeizuführen, anzuempfehlen ist, darüber müssen weitere Versuche entscheiden. Ferner ist auch noch beim Auslaugen des Rohbaryts der Einfluss der Menge des Wassers, die Dauer

1) Annal. de chim. et de phys. LXII p. 386 (vergl. Lauth, Jahresbericht 1863 p. 336).

2) Fette Kohle, die zugleich stickstoffreich ist, möchte zur Bildung von Cyanbarium Veranlassung geben.

der Digestion und die Temperatur des zum Extrahiren verwendeten Wassers auf die Kausticität der Lauge zu ermitteln.

Nicht unerwähnt sei das im Jahre 1866 von Rivière[1]) beschriebene Verfahren der Barytgewinnung. a) Der gröblich gepulverte Schwerspath wird mit $^1/_8$ seines Gewichtes Steinkohlengrus gemengt, das Gemenge in eine feuerfeste Retorte gebracht und darin bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Die sich entwickelnden Gase, aus Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehend, werden bei ihrem Austritte aus der Retorte in einen rothglühenden Cylinder geleitet, der Schwerspathstückchen enthält. Dadurch geht der Kohlenwasserstoff und das Kohlenoxyd in Kohlensäure und Wasser über. b) Das durch Reduktion des Schwerspathes entstandene Schwefelbarium wird durch methodisches Auslaugen mit siedendem Wasser in Lösung gebracht und die Lösung mit der Kohlensäure zersetzt, die bei der vorhergehenden Operation gewonnen wurde. Der entweichende Schwefelwasserstoff wird industriell verwerthet, und c) der gefällte kohlensaure Baryt wird nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft mit 10 Proc. seines Gewichtes fein gepulverter Steinkohle gemengt und in einer Gasretorte reducirt. Die sich entwickelnden Gase werden wie oben zur Reduktion des Schwerspathes benutzt. Von der Voraussetzung ausgehend, dass 100 Th. Schwerspath 60 Th. Aetzbaryt geben, stellt Rivière folgende Berechnung über den Kostenpreis des Aetzbaryts an:

1000 Kilogr. Schwerspath	Frcs.	20
200 „ Steinkohlenpulver	„	5
1000 „ Steinkohle als Brennstoff	„	15
Arbeitslohn und Kapitalzins	„	15
	Total Frcs.	55

für 100 Kilogr. Aetzbaryt, mithin für den Centner (= 50 Kilogr.) 5 Frcs. 33 Centimes. Das krystallisirte Barythydrat (mit 10 Aeq. HO) enthält über 54 Proc. Wasser und kommt daher nur halb so hoch zu stehen.

Scheurer-Kestner[2]) hat sich veranlasst gesehen, vorstehendes Verfahren einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, wobei er zu Resultaten kam, die für die Technologie des Baryts nicht ohne Wichtigkeit sind. Derselbe macht zunächst darauf aufmerksam, dass die von Rivière für die Zersetzung des Schwerspathes empfohlenen Thonretorten, von ähnlicher Art wie die in der Leuchtgasfabrikation üblichen, für den vorliegenden Zweck nicht ohne Weiteres geeignet seien, da das darin zur Rothgluth erhitzte Schwefelbarium, um die sonst sehr leicht eintretende Oxydation zu verhüten, unter Abschluss der Luft daraus entfernt werden müsse. Die Retorte mit ihrem Inhalte nach jeder Operation erkalten zu

1) Rivière, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1866 October p. 438—447; Dingl. Journ. CLXXXIII p. 291.

2) Scheurer-Kestner, Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1866 October p. 448—460.

lassen, sei praktisch nicht ausführbar wegen des viel zu hohen Brennmaterialverbrauches und weil die Retorten die Temperaturänderungen nicht aushalten würden. Es müsse daher zur Entfernung des Schwefelbariums aus der Retorte unter Luftabschluss ein besonderer Apparat construirt werden. — Die von Rivière gemachte Beobachtung, dass die Reduktion des Schwerspathes mit Steinkohle viel leichter und vollständiger vor sich geht, als mit Holzkohle, bestätigt Scheurer-Kestner. Um ein möglichst hohes Ausbringen von Schwefelbarium zu erhalten, muss man mehr Steinkohle nehmen, als Rivière angiebt; Schwerspath mit $^1/_8$ seines Gewichts Steinkohle gab nur 70 Proc., mit $^1/_5$ seines Gewichts Steinkohle dagegen 82,8 Proc. des theoretischen Ausbringens. Für die Ueberführung des Schwefelbarium in kohlensauren Baryt ist die Kohlensäure, die bei der Zersetzung des Schwerspathes mit Kohle erhalten wird, mehr als hinreichend, wenn man geeignete Anordnungen trifft, um den grössten Theil derselben absorbiren zu lassen. Nach den Laboratoriumsversuchen scheint aber die zweite Phase des Processes, von dem Augenblicke an, wo die Entwickelung von Schwefelwasserstoff beginnt, weniger leicht vor sich zu gehen; die Kohlensäure musste dabei stets in sehr grossem Ueberschuss angewendet werden. Vielleicht braucht man weniger Kohlensäure, wenn man dieselbe durch mehrere Gefässe gehen lässt, in denen die Schwefelbariumlösung immer weniger zersetzt ist; es würde dann aber das Gas einen grössern Druck zu überwinden haben. Die Flüssigkeit nimmt eine immer intensivere gelbe Farbe an, bis alles Schwefelbarium in Schwefelbarium-Schwefelwasserstoff umgewandelt ist, dann beginnt die Entfärbung. — Um den Augenblick zu erkennen, wo die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt ist, genügt die Entfärbung der Flüssigkeit nicht: denn der sich bildende Niederschlag reisst eine gewisse Menge einer Schwefelverbindung mit nieder, die unlöslich zu sein scheint. Wenn auch die Flüssigkeit über dem Niederschlage farblos ist und bei Einleitung von Kohlensäure kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wird, so braucht man doch nur den Niederschlag umzurühren, um wieder die Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu beobachten. Dieses Umrühren muss wiederholt werden, um eine möglichst vollkommene Sättigung der Flüssigkeit zu erzielen. Bei den Versuchen wurde so das gesammte Schwefelbarium in kohlensauren Baryt übergeführt. Der so erhaltene kohlensaure Baryt ist weiss mit einem Stich ins grünlichgelb; in der Lösung eines Bleisalzes schwärzt er sich nicht und auch wenn man ihn mit derselben kocht, ändert sich seine Farbe nicht merklich. Fügt man aber der Bleisalzlösung eine freie Säure zu, so wird der Niederschlag braun und endlich schwarz, und zwar ändert sich die Farbe mit Essigsäure nicht sofort, wol aber mit Salzsäure. Der kohlensaure Baryt enthält also Schwefel in Form einer unlöslichen Verbindung, deren Beschaffenheit nicht näher bestimmt werden konnte. Die Menge derselben

ist nicht bedeutend, genügt aber, um einen nachtheiligen Einfluss auf den Baryt auszuüben; die Schwefelmenge betrug 0,6 Proc. Beim Glühen des kohlensauren Baryt mit 10 Proc. Steinkohle wurden an Aetzbaryt nur 61,2 Proc. des theoretischen Ausbringens erhalten; beim Glühen mit 20 Proc. Steinkohle 71,7 Proc. Rivière's Angabe, dass natürlicher kohlensaurer Baryt weit schwerer zu reduciren sei als der natürliche, wurde bestätigt gefunden; es wurden aus ihm unter gleichen Verhältnissen nicht über 18 Proc. Aetzbaryt erhalten. Dieselbe Eigenschaft der schweren Reducirbarkeit erhält der künstliche kohlensaure Baryt, nachdem er zur Rothgluth erhitzt worden ist. Vielleicht wird beim Betrieb im Grossen ein höheres Ausbringen zu erreichen sein, als bei den Laboratoriumsversuchen, doch würden immer noch zwei wesentliche Hindernisse bleiben, die Verwendung des Schwefelwasserstoffes und die Befreiung des Baryt von Schwefelverbindungen. Was die Kosten betrifft, so ergiebt sich, da nach den vorstehenden Versuchen aus 100 Th. Schwerspath nur circa 40 Proc. Aetzbaryt erhalten werden, unter Annahme der von Rivière gegebenen Zahlen und Vernachlässigung der Verwerthung des Schwefelwasserstoffes, dass dieselben jedenfalls über 15 Frcs. pro 100 Kilogr. (2 Thlr. pro Zollcentner) betragen werden.

Von den übrigen Methoden der Darstellung des Aetzbaryts seien nur noch angeführt die von Kuhlmann, welcher eine concentrirte Lösung von Chlorbarium durch Aetznatron zersetzt, wobei sich Barythydrat in feinen Krystallschuppen absondert; und die auf der Zersetzung des salpetersauren Baryts durch Glühen beruhende. Selbstverständlich ist letzteres Verfahren nur dann rationell, wenn das Barytnitrat als Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation aus Witherit und den salpetersauren Dämpfen (nach Kuhlmann's Vorschlägen[1])) erhalten wurde und die beim Glühen sich bildenden Gase von Neuem zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden.

§. 146.

Unter den zahllosen Fällen, in denen der Aetzbaryt Anwendung finden kann, seien einige der wichtigeren angeführt. Wie Boussingault[2]) gezeigt, kann der Aetzbaryt zur Extraktion des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft dienen. Leitet man ferner über erhitzten Aetzbaryt einen Strom von Luft, deren Sauerstoff man vorher durch eine Säule glühender Kohlen in Kohlenoxydgas verwandelt hat, so tritt der atmosphärische Stickstoff unter dem Einflusse des Baryts mit dem Kohlenstoff zu Cyan zusammen und dieser wieder mit dem Baryt zu Cyanbarium. In technischer Beziehung kann letzteres Anwendung

1) Jahresbericht 1856 p. 73.
2) Jahresbericht 1855 p. 110.

finden 1) zur Darstellung von Cyankalium, indem man die Lösung des Cyanbariums mittelst schwefelsauren Kalis zersetzt; 2) in der Berlinerblaufabrikation, namentlich zur Herstellung der helleren Nüancen, indem man das bei der Zersetzung des Cyanbariums mit Eisenvitriol entstehende Barytweiss zur Verdünnung des Berlinerblaus benutzt; 3) zur Bereitung des Barytblutlaugensalzes (Ferrocyanbarium), das mindestens theilweise an die Stelle des Ferrocyankaliums treten könnte; 4) zur Darstellung der Ferrocyanwasserstoffsäure (erhalten durch Zersetzen der vorigen Verbindung mit Schwefelsäure); die in Folge ihrer Eigenschaft, beim Kochen unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft, unter Entwickelung von Blausäure, Berlinerblau zu bilden, zur Erzeugung von Bleu de France ausgedehnte Anwendung findet; 5) zur Herstellung von Cementstahl. Seitdem man weiss, dass die Elemente des Cyans wesentliche Bestandtheile des Stahles sind, hat man sich mit Vortheil des Cyanbariums zur Stahlbildung bedient; 6) zur Fabrikation von Ammoniak und Ammoniaksalzen. Leitet man (nach dem Verfahren von Margueritte und de Sourdeval[1]) über das durch Glühen von kohlensaurem Baryt mit kohlehaltigen Substanzen erhaltene Gemenge von Cyanbarium und Aetzbaryt bis auf 300° erhitzte Wasserdämpfe, so entweicht Ammoniakgas und es bleibt kohlensaurer Baryt (durch Zerlegung des ursprünglich vorhandenen ameisensauren Baryts) zurück.

In Folge der Leichtigkeit, mit welcher der Baryt mit Schwefelsäure in Wasser total unlösliche Verbindungen eingeht, ist der Aetzbaryt vorgeschlagen worden zur Darstellung von Salmiakgeist durch Zersetzen von Ammonsulfat (vergl. Seite 382), von Aetzkali (vergl. Seite 17) und von Aetznatron und Soda, indem man sich dabei auf den von A. W. Hofmann (vergl. Seite 286) ausgesprochenen Satz beruft, „dass die fabrikmässige Darstellung von wohlfeilem Aetzbaryt eine Umwälzung in dem bisherigen Verfahren der Sodafabrikation bewirken würde“. Dabei ist aber der wichtige Umstand nicht zu übersehen, dass es sich darum handelt, in der chemischen Industrie Centraleuropas allein die Schwefelsäure von circa 10 Millionen Centnern Glaubersalz in schwefelsauren Baryt überzuführen, der, weil ein solches Quantum als Bleiweisssurrogat eine Verwendung unmöglich finden kann, wieder in Baryt und in Schwefel zurückgeführt werden müsste. Die Regeneration des Schwefels aus diesen Sodarückständen, aus Barytsulfat bestehend, ist aber ungleich mühsamer und kostspieliger als die Schwefelgewinnung aus dem gewöhnlichen Sodaäscher, in welchem aller Schwefel als Calciumsulfuret enthalten ist!

Bei der Fabrikation von Weinsäure aus Weinstein lässt sich,

1) Jahresbericht 1860 p. 196 u. 213; 1861 p. 199.

wie Seite 33 gesagt, das Kali des Weinsteins mittelst Aetzbaryt in Form von Aetzkali erhalten.

Nicht ohne Interesse ist der Vorschlag, Wasser zu technischem Gebrauche mittelst Aetzbaryt zu reinigen. Enthält ein Wasser Gyps und Kalkbicarbonat, so lassen sich diese Stoffe durch Zusatz von Baryt vollständig abscheiden.

Der Aetzbaryt besitzt, wie oben gesagt, die wichtige Eigenschaft, mit Rohrzucker in der Siedehitze eine unlösliche Verbindung von Zucker-Baryt ($C_{12}H_{11}O_{11}$, BaO) zu bilden. Die gebräuchlichen Methoden der Gewinnung von Rohrzucker aus den Rüben beruhen sämmtlich auf einer Ueberführung der fremden Stoffe in eine unlösliche Form oder Verbindung, mithin auf einer Abscheidung dieser Stoffe von dem Zucker. Das Umgekehrte, nämlich die Trennung des Zuckers von den fremden Stoffen durch Ausfällen der ersteren aus dem Safte oder aus der Melasse ist nach dem Verfahren von Dubrunfault durch die Anwendung des Baryts ermöglicht. Der als Niederschlag sich ausscheidende Zucker-Baryt wird von der Flüssigkeit, in welcher alle übrigen Substanzen gelöst bleiben, getrennt, dann in reinem Wasser suspendirt und durch Kohlensäure zersetzt. Man erhält eine Zuckerlösung, welche wie gewöhnlich verkocht, und andererseits kohlensauren Baryt, welcher wieder auf Aetzbaryt verarbeitet wird. Die Gewinnung des Zuckers mittelst Baryt hat, wie noch jüngst die Arbeiten von C. Stammer[1]) zeigten, im Grossen Schwierigkeiten mancherlei Art im Gefolge, so dass die praktische Anwendung, welche eine Zeit lang davon gemacht wurde, schon wieder aufgehört hat. Es ist aber in dieser Sache das letzte Wort sicherlich noch nicht gesprochen!

§. 147.

Bariumsuperoxyd.

Das Bariumsuperoxyd BaO_2 ist ein weisses (gewöhnlich jedoch etwas graues) Pulver, welches bei höherer Temperatur die Hälfte seines Sauerstoffs abgiebt. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, zertheilt es sich darin ohne Erwärmung zu weissen perlmutterglänzenden Krystallschuppen, welche die Zusammensetzung $BaO_2 + 6\,HO$ haben und in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Von heissem Wasser werden sowol das Superoxyd als auch dessen Hydrat in Baryt und in Sauerstoff zerlegt. In verdünnter Salzsäure ist das Bariumsuperoxyd löslich; die Flüssigkeit enthält Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd ($BaO_2 + ClH = BaCl + HO_2$). Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, zersetzt es sich in Barytsulfat und in Antozon (nach den Ver-

1) Jahresbericht 1865 p. 490.

suchen von Schönbein und Houzeau). Bringt man Bariumsuperoxyd (als Antozonid) mit einem geeigneten Ozonid, z. B. chromsaurem Kali, und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so bildet sich (durch Synthese aus Antozon und Ozon) Sauerstoffgas:

$$\underbrace{(Cr_2O_3 + 3\ \Theta)}_{\text{Chromsäure.}} + \underbrace{3\ (BaO + \oplus)}_{\text{Bariumsuperoxyd.}} = \underbrace{Cr_2O_3}_{\text{Chromoxyd.}} + \underbrace{BaO}_{\text{Baryt.}} + \underbrace{6\ O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Das trockene Gemisch von 3 Aeq. Bariumsuperoxyd und 1 Aeq. Kalibichromat dient unter dem Namen Robbin's Mischung[1]) zu einer sehr bequemen Darstellung des Sauerstoffgases.

Unter den vielen Methoden der Darstellung des Bariumsuperoxydes im Grossen ist nur eine empfehlenswerth und zwar die von Tessié du Motay und Maréchal[2]). In einem Flammenofen erhitzt man ein inniges Gemenge von Barytcarbonat und Kohle. Es entsteht mit Kohle gemischtes Bariumoxyd, über welches bei hoher Temperatur Sauerstoff geleitet wird (aber nicht Luft, die zur Bildung von Cyanbarium Veranlassung geben könnte), um den Kohlenstoff zu Kohlensäure zu verbrennen, die bei der hohen Temperatur sich nicht mit dem Baryt verbindet, und das Bariumoxyd in Bariumsuperoxyd überzuführen.

Soll das Bariumsuperoxyd zur Isolirung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft dienen, so kann selbstverständlich vorstehendes Verfahren keine Anwendung finden, sondern man bedient sich der von Boussingault[3]) vorgeschlagenen Methode, nach welcher in eine Porcellanröhre, die einerseits mittelst Hahnen mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt werden, anderseits mittelst eines Hahnes geschlossen werden kann, Barythydrat (zur Vermeidung des Schmelzens mit Magnesia gemischt) gebracht und zum dunklen Rothglühen erhitzt wird. Wird jetzt ein rascher Luftstrom darüber geleitet, so wird das Wasser ausgetrieben und Aetzbaryt und dann Bariumsuperoxyd gebildet.

Wesentliche Verbesserungen erfuhr das Boussingault'sche Verfahren der Sauerstoffdarstellung in neuerer Zeit durch Gondolo[4]). Anstatt der Porcellanröhren benutzt er Röhren aus Gusseisen oder Schmiedeeisen, welche im Inneren mit einem Magnesia-Lutum und äusserlich mit Asbest beschlagen werden, um die aus der Porosität des Metalles erwachsenden Uebelstände, wie die Abnutzung der Röhren durch das Feuer, zu vermeiden. Diese Röhren liegen in einem aus Backsteinen gemauerten Ofen, dessen Züge zur beliebigen Regulirung des Feuers und somit zur Abänderung der Temperaturen, mit Schieberregistern versehen sind, so dass sich sowol Dunkelrothgluth-, als Hell-

1) Jahresbericht 1864 p. 187.
2) Jahresbericht 1867 p. 219.
3) Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1851 p. 296.
4) Jahresbericht 1868 p. 260.

rothglühhitze ohne Schwierigkeit erzeugen lässt. Den Aetzbaryt versetzt der Verf., um sein Zusammenfritten zu verhüten, mit einem Gemenge von Kalk, Magnesia und einer geringen Quantität mangansaurem Kali. Unter diesen Bedingungen war es möglich, bis 122 abwechselnde Oxydationen und Desoxydationen in ununterbrochener Reihenfolge, unmittelbar hintereinander, auszuführen und so den Sauerstoff und den Stickstoff der Luft auf einfache Weise im Grossen für technische Zwecke zu trennen.

Für die Darstellung im Kleinen ist bei weitem der einfachste und praktischste Process zur Oxydation des Baryts der von Liebig und Wöhler [1]) angegebene, welcher darin besteht, eine innige Mengung von Baryt und chlorsaurem Kali einer mässigen Hitze auszusetzen. Das Gemenge wird nach und nach in einen bis zur dunkeln Rothgluth erhitzten Tiegel eingetragen; sobald das chlorsaure Kali schmilzt, bemerkt man ein Erglühen. Die geschmolzene Masse wird gepulvert und mit Wasser ausgezogen, was einen unlöslichen Rückstand hinterlässt, der grosse Quantitäten von Bariumsuperoxyd enthält. Aber in diesem Produkte beträgt immerhin der Sauerstoff nicht über die Hälfte der für das Superoxyd erforderlichen Menge, und dasselbe könnte daher vielleicht als ein Sesquioxyd des Bariums angesehen werden. Um nun daraus reines Bariumsuperoxyd zu erhalten, wird dasselbe nach Brodie [2]) fein gepulvert mit Wasser in einem Mörser zerrieben, um es ganz in Hydrat zu verwandeln, dann allmälig sehr verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugemischt, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Barytwasser wieder schwach alkalisch gemacht. Der letztere Zusatz bewirkt die Fällung der Thonerde und des Eisenoxyds. Die alkalische Lösung, welche sofort anfängt sich zu zersetzen, wird schnell durch Leinwand geseihet, und zum klaren Filtrate sodann ein Ueberschuss von ferneren Barytwasser gegeben; dadurch wird Bariumsuperoxydhydrat in glänzenden Blättchen niedergeschlagen, die in Wasser unlöslich und durch Abgiessen gewaschen werden können. Um sich zu überzeugen, ob das ganze Superoxyd gefällt ist, kann man eine kleine Portion der Flüssigkeit filtriren und angesäuert mit einer stark verdünnten Lösung von zweifach chromsaurem Kali prüfen, im Falle dann noch Bariumsuperoxyd in der Flüssigkeit vorhanden ist, entsteht eine blaue Färbung in Folge der Bildung von Ueberchromsäure. Den gewaschenen Niederschlag hat man auf einem Filter zu sammeln, zwischen Fliesspapier auszupressen und unter der Luftpumpe zu trocknen, wodurch das ganze Krystallisationswasser entfernt werden kann. Das trockene Superoxyd besitzt dann die Form eines weissen feinen, der Magnesia ähnlichen

1) Poggend. Annal. XXVI p. 172.
2) Jahresbericht 1865 p. 319.

Pulvers, ist wasserfrei, höchstens durch eine Spur kohlensauren Baryt verunreinigt, und durchaus beständig.

Was die Anwendung des Bariumsuperoxydes betrifft, so dient es, wie oben erwähnt, zur Darstellung von Sauerstoff aus der Luft und zur Sauerstoffbereitung im Kleinen, indem man es mit geeigneten Ozoniden und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt. Ferner sieht der technische Chemiker in dem Bariumsuperoxyd das Mittel zur zweckmässigen Beschaffung des Wasserstoffsuperoxydes, eines Körpers, von dem man erwartete, dass er über lang oder kurz an die Stelle des Chlorkalkes treten und dadurch die Bleicherei auf die einfachste Operation zurückführen würde. Diese Hoffnungen haben sich jedoch bis jetzt noch nicht verwirklicht. Es hat sich vielmehr herausgestellt, dass nur die Ozonide, nicht aber die Antozonide, zu denen ja das Bariumsuperoxyd gehört, die zum Bleichprocess erforderliche Sauerstoffmodification enthalten.

§. 148.

Chlorbarium.

Das Chlorbarium (chlorure de baryum, *chloride of barium*) hat im krystallisirten Zustande die Formel $BaCl + 2HO$ und besteht in 100 Theilen aus

Barium	56,15	Theilen
Chlor	29,09	„
Wasser	14,76	„
	100,00	

100 Theile krystallisirten Salzes lösen bei 0,32° 6 Th. Chlorbarium und für jeden Grad darüber 0,271 Th. mehr, bei 15,6° lösen sie 43,5, bei 105,5° 78 Th. des Salzes auf. Bei 18,1° löst sich 1 Theil krystallisirtes Chlorbarium in 2,257 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit auf, deren Dichte 1,285 ist; die bei 8° gesättigte Lösung hat eine Dichte von 1,27. In concentrirter Salzsäure ist das Chlorbarium gar nicht, in absolutem Alkohol, selbst in siedendem, nur wenig löslich (400 Th. Alkohol lösen 1 Th. Chlorbarium).

Man stellt im Grossen das Chlorbarium dar:

1) aus dem Witherit, durch Lösen desselben in Salzsäure, wobei die Kohlensäure des Witherits (= 23,4 Proc.) als werthvolles Nebenprodukt, unter Umständen als Hauptprodukt auftritt. Nach Kuhlmann's Vorschlägen [1]) gewinnt man es nebenbei in den Schwefelsäurefabriken, wenn es sich darum handelt, die Säuredämpfe vollständig zu beseitigen Zu dem Ende werden die letzten Bonbonnes, die zur Absorption des salzsauren Gases bei der Darstellung des Glaubersalzes

1) Jahresbericht 1856 p. 73; 1857 p. 96.

aus Kochsalz dienen, mit einer Mischung von Wasser und gemahlenem Witherit gefällt. Hierin werden die letzten Antheile des salzsauren Gases unter Bildung von Chlorbarium verschluckt. — Aus einem Gemisch von Witherit und Chlormangan lässt sich nach starkem Glühen mit Wasser aller Baryt des Witherits mit Wasser als Chlorbarium ausziehen. — Wenn man nach dem (patentirten) Verfahren von Kunheim[1]) kohlensaures Ammoniak durch Sublimation eines Gemenges von Salmiak mit Barytcarbonat darstellt, so tritt als Nebenprodukt Chlorbarium auf;

2) aus dem Schwerspathe. Eine der ältesten Methoden der Chlorbariumdarstellung bestand darin, Schwerspath durch geeignete Behandlung mit kohlehaltigen Körpern zu Schwefelbarium zu reduciren und letzteres durch Salzsäure in Chlorbarium überzuführen, wobei man sich bemühte, das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas (34,3 Proc. Schwefelsäure vom Gewichte des angewendeten Schwerspathes repräsentirend) in irgend einer Weise zu verwerthen. — Wird Schwefelbarium mit concentrirter Chlormagnesiumlösung, wie sie bei der Verarbeitung der Kainite und Carnallite auftritt, zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, so erhält man beim Auslaugen der calcinirten Masse Chlorbarium.

Gegenwärtig sucht man das durch Reduktion des Schwerspathes entstandene Schwefelbarium in anderer Weise in Chlorbarium überzuführen, nämlich α) nach Godin's Patent[2]), indem man 100 Th. Schwerspath, 35—50 Th. Kohlenklein, 15—25 Th. Kalkstein und 40—60 Th. Chlorcalcium auf der Sohle eines Sodaofens calcinirt. Die calcinirte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Chlorbariumlösung zur Krystallisation abgedampft. Der Vorgang hierbei ist folgender. Das durch Reduktion des Schwerspathes entstandene Schwefelbarium setzt sich mit dem Chlorcalcium zu Chlorbarium und (in Wasser unlöslichem) Schwefelcalcium um. Der zugesetzte Kalkstein, der durch das Calciniren in Aetzkalk übergeht, befördert nach Godin's Meinung, die Unlöslichkeit des Schwefelcalciums.

Der Seite 197 erwähnte Tachhydrit, $CaCl, 2MgCl + 12HO$ dürfte zum Aufschliessen des Schwerspathes nach Godin's Princip (1855 indessen schon von Asselin[3]) vorgeschlagen), um so beachtenswerther sein, als das Chlormagnesium darin, ehe der Schwerspath reducirt wird, in Salzsäure und Magnesia zersetzt wird. Nur muss, dass diese Reaktion erschöpfend erfolge, der Tachhydrit vorher in Wasser gelöst und die Lösung mit dem Schwerspathpulver und der Kohle gemengt, zur Trockne verdampft werden.

1) Jahresbericht 1866 p. 202.
2) Jahresbericht 1855 p. 109; 1864 p. 256; 1865 p. 318; 1866 p. 252.
3) Jahresbericht 1855 p. 109.

β) Nach Fr. Kuhlmann's Methode[1]) stellt man ein Gemenge von Schwerspath, Manganchlorür und Kohle dar und setzt dasselbe der Hitze aus, wodurch Schwefelmangan und Chlorbarium entstehen, welches letztere von ersterem durch Auslaugen mit Wasser getrennt wird. Diese Reaktion erfolgt auf die Weise, dass der schwefelsaure Baryt durch die Kohle unter Bildung von Kohlenoxydgas zu Schwefelbarium reducirt wird und dieses sich sodann mit dem Manganchlorür zersetzt, so dass der Vorgang folgender Gleichung entspricht: $BaO, SO_3 + MnCl + 4C = BaCl + MnS + 4CO$. Das Eisenchlorid, welches das Manganchlorür in den Chlorrückständen immer begleitet, zersetzt sich ebenfalls mit dem Schwefelbarium und verwandelt sich in Schwefeleisen. Nach mehrfachen Versuchen zur Ermittelung der angemessenen Mengenverhältnisse, die namentlich bei der stattfindenden Unreinheit der Materialien nöthig waren, ist Kuhlmann endlich zu einem Ergebniss gelangt, welches alle seine Erwartungen übertrifft, indem es ihm möglich ist, Schwerspath auf dem angegebenen Wege so vollständig in Chlorbarium zu verwandeln, dass die nicht zersetzte Portion und der Verlust nicht mehr als 3 bis 4 Proc. des in Arbeit genommenen Schwerspaths beträgt.

Das angewendete Verfahren ist folgendes: Die Operation wird in grossen Flammöfen, deren Herd, wie bei den zur Zersetzung des Kochsalzes bei der Sodafabrikation dienenden Oefen, aus zwei durch eine niedrige Brücke von einander getrennten Abtheilungen besteht, ausgeführt. Nachdem ein solcher Ofen eine Zeit lang erhitzt worden ist, bringt man in die hintere Abtheilung desselben ein fein zertheiltes Gemenge von Schwerspath und Steinkohle, lässt eine angemessene Portion des Rückstandes von der Chlorentwickelung, in welchem man vorher die freie Säure durch etwas Kreide oder besser kohlensauren Baryt gesättigt hat, dazu fliessen und vermischt denselben durch Umrühren gut mit der pulverigen Masse. Durch Einwirkung der Wärme wird dieses Gemenge alsbald mehr und mehr von Wasser befreit und dadurch verdickt, was man so weit fortgehen lässt, dass es die Beschaffenheit eines dicken Teigs annimmt. Wenn dies erreicht ist, schafft man es mittelst geeigneter eiserner Werkzeuge über der Brücke hin in die vordere, d. h. die der Feuerung zunächst liegende Abtheilung des Ofens. Hier bläht die Masse sich auf und lässt alsbald Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen, die wegen der Gegenwart von Baryt eine grünliche Farbe haben. Nachdem sie eine Stunde lang der Rothglühhitze ausgesetzt gewesen ist, nimmt man sie als halbflüssigen Teig (etwas consistenter als die Sodaschmelze) aus dem Ofen heraus und lässt sie erkalten, worauf sie eine schwarze Masse bildet, die aus Chlorbarium, ein wenig unterschwefligsaurem Baryt, Schwefelmangan und Schwefeleisen

1) Jahresbericht 1858 p. 199 u. Monit. scientif. 1864 p. 270.

besteht. Wenn man diese Masse, das rohe Chlorbarium, einige Tage an der Luft liegen lässt, wird sie lockerer, indem der unterschwefligsaure Baryt in schwefelsauren Baryt übergeht. Dann wird die Masse mit heissem Wasser ausgelaugt, wozu man dieselben Apparate anwendet, wie zum Auslaugen der Soda. Das Produkt dieser Auslaugung besteht in einer vollkommen klaren Lösung von fast reinem Chlorbarium. Wenn etwas Schwefelbarium darin ist, welches der Flüssigkeit eine gelbe Farbe ertheilt, so fügt man eine Lösung von Manganchlorür (Rückstand von der Chlorentwickelung, aus welchem man durch Digeriren mit pulverisirtem natürlichen kohlensauren Baryt alles Eisen niedergeschlagen hat) hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Wenn umgekehrt etwas Manganchlorür in der Lösung ist, so wird dasselbe durch Zusatz von Schwefelbarium abgeschieden. Man gelangt auf diese Art ohne Schwierigkeit dahin, ein sehr reines Chlorbarium zu erhalten. — Aus dem hierbei fallenden Schwefelmangan, welches allen Schwefel des angewendeten Schwerspathes enthält, kann durch Rösten in denselben Oefen, die zur Verbrennung des Schwefels in den Schwefelsäurefabriken dienen, ein Gemenge von 44,5 Proc. Manganvitriol, 18,9 Proc. Mangansuperoxyd und 36,6 Proc. Manganoxydul erhalten werden, in welchem man den Gehalt an Mangansuperoxyd bis auf 55 Proc. erhöht [1]), wenn man den Röstrückstand mit Natronsalpeter gemengt erhitzt ($MnO, SO_3 + NaO, NO_5 = NaO, SO_3 + MnO_2 + NO_4$).

Das Chlorbarium wird vielfach benutzt, theils als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Barytpräparate, wie des Barytsalpeters, theils zur Darstellung von reiner Salzsäure, theils, und zwar in erstaunlicher Menge, zur Verhütung der Bildung von Kesselstein aus gypshaltigem Wasser, indem es unter Bildung von Chlorcalcium die Entstehung von pulverförmigem Barytsulfat veranlasst, welches sich nie zu einer cohärenten Rinde vereinigt. Das Chlorbarium findet ferner in der Wollfärberei zur Erzeugung von Sächsischblau (in diesem Falle indigblauschwefelsaurer Baryt) Anwendung, welches sich durch grosse Beständigkeit gegen Seifenwasser auszeichnet.

Das Brombarium [2]), $BaBr + 2HO$, welches neuerdings in grösserer Menge in der Photographie verwendet wird, lässt sich zweckmässig darstellen:

a) aus dem Fünffach-Bromphosphor durch Zusammenbringen mit Wasser:

$$PBr_5 + 8HO = PO_5, 3HO + 5BrH$$

und Neutralisiren der beiden Säuren, der Phosphorsäure und der Bromwasserstoffsäure, mit kohlensaurem Baryt:

$$PO_5, 3HO + 5BrH + 8BaO, CO_2 = PO_5, 3BaO + 5BaBr + 8CO_2.$$

1) Vergl. A. Oppenheim, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1868 p. 247.

2) Jahresbericht 1862 p. 261; 1863 p. 291; 1864 p. 221.

Die vom unlöslichen Barytphosphat (welches durch Zersetzen mit Schwefelsäure auf reine Phosphorsäure und auf Barytweiss verarbeitet wird) abfiltrirte Lösung von Brombarium wird zur Krystallisation abgedampft. Anstatt des kohlensauren Baryts kann man Schwefelbarium zur Neutralisation verwenden;

b) man löst Brom in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure:

$$Br + SO_2 + HO = BrH + SO_3$$

neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und verfährt übrigens wie oben angegeben.

c) Man kann die Darstellung der Arsensäure mit der des Brombariums verbinden, wenn man in eine Mischung von 1 Aeq. arseniger Säure und 5 Aeq. Aetzbaryt mit der erforderlichen Menge Wasser so lange Brom einträgt, als sich dasselbe noch löst, und die Lösung des Brombariums von dem unlöslichen Barytarseniat abfiltrirt, welches letztere durch Schwefelsäure in Barytweiss und in Arsensäurelösung zersetzt wird:

$$AsO_3 + 5\,BaO, HO + 2\,Br = AsO_5, 3\,BaO + 2\,BaBr + 3\,HO.$$

Das Brombarium verhält sich dem Chlorbarium ganz ähnlich, doch ist es in Alkohol leicht löslich.

Das Jodbarium, $BaJ + 2\,HO$, wird auf analoge Weise wie das Brombarium und ausserdem auch noch durch Zersetzen von Schwefelbarium mittelst Jod ($BaS + J = BaJ + S$) dargestellt. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, werden aber schon durch die Kohlensäure und die Feuchtigkeit der Luft zersetzt.

§. 149.

Salpetersaurer Baryt.

Der salpetersaure Baryt oder Barytsalpeter (azotate de baryte, *nitrate of baryta*) krystallisirt ohne Krystallwasser, hat die Formel BaO, NO_5 und besteht in 100 Theilen aus

Baryt	58,57
Salpetersäure	41,43
	100,000

Er ist luftbeständig. 1 Th. davon braucht an Wasser zu seiner Lösung

20	Theile von	0°
12,5	„	„ 15°
11,66	„	„ 20°
5,9	„	„ 49°
3,4	„	„ 86°
2,8	„	„ 101,6°

In Alkohol ist er unlöslich. Beim Erhitzen wird derselbe zuerst in salpetrigsauren Baryt, dann in Aetzbaryt verwandelt. 1 Kilogr.

Barytsalpeter giebt beim Glühen 238 Liter eines Gasgemenges, bestehend nach H. Deville und Debray[1]) in 100 Theilen aus

Stickoxydul	1,0
Stickstoff	32,3
Sauerstoff	66,7
	100,0

welches sich sehr gut anstatt des reinen Sauerstoffgases zu technischen Zwecken verwenden lässt.

Man stellt im Grossen den Barytsalpeter dar:

1) als Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation[2]), indem man die aus den Bleikammern abziehenden Gase durch ein System von 30 Bonbonnes leitet. Die ersten zehn enthalten etwas Wasser und dienen als Condensatoren, die nächstfolgenden zehn sind mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt gefüllt; in den letzten zehn befindet sich Wasser und fein gemahlener Witherit. Durch diese Anordnung erhält man in der zweiten Abtheilung der verbundenen Gefässe schwefelsauren Baryt und in der dritten salpetersauren Baryt. Selbstverständlich kann man die salpetrigen Dämpfe, die sich bei der Darstellung vieler technisch-chemischer Präparate bilden, z. B. bei der Ueberführung des Benzols in Nitrobenzol, der arsenigen Säure in Arsensäure, bei der Darstellung des salpetersauren Silberoxydes etc., dadurch, dass man diese Dämpfe in ein Gemisch von Barytcarbonat und Wasser leitet, zur Gewinnung von salpetersaurem Baryt verwenden;

2) aus Chilisalpeter und Chlorbarium. Diese von A. Duflos zuerst in Vorschlag gebrachte Methode der Darstellung von Barytsalpeter ist von Fr. Kuhlmann[3]) in die Praxis eingeführt und auch nachträglich von P. Bolley[4]) beschrieben worden. Man lässt eine in der Wärme gesättigte Lösung von gereinigtem Chilisalpeter auf 1 Aeq. Chlorbarium einwirken, wobei Chlornatrium und Barytsalpeter entstehen, von welchem letzteren sogleich 80 Proc. in kleinen Krystallen erhalten werden können. Eine fernere Quantität erhält man durch Abdampfen und Krystallisation der Mutterlauge. 100 Th. krystallisirtes Chlorbarium geben nahezu 106 Th. Barytsalpeter.

3) Wie vor einer Reihe von Jahren vorgeschlagen wurde, lässt sich der Barytsalpeter auch nach der gewöhnlichen Methode der Salpeterbildung aus faulenden Thiersubstanzen und Witherit darstellen. Angesichts der billigen Preise des Chilisalpeters ist aber gegenwärtig vorstehendes Verfahren nicht mehr empfehlenswerth.

Der Barytsalpeter kann in vielen Fällen an die Stelle des Kali- oder Natronsalpeters treten, so z. B. zur Bereitung von Schiess- und

1) Jahresbericht 1862 p. 192.
2) Jahresbericht 1857 p. 89.
3) Jahresbericht 1858 p. 203.
4) Jahresbericht 1860 p. 203.

Sprengpulver, in der Feuerwerkerei, zur Bereitung der Masse der Zündrequisiten, zum Reinigen der Glasmasse, zur Darstellung von Salpetersäure ohne Destillation (indem man eine concentrirte wässerige Lösung von salpetersaurem Baryt durch Schwefelsäure von dem Baryt befreit) und zur Entwickelung von technischem Sauerstoffgase, wobei als Nebenprodukt Aetzbaryt auftritt.

§. 150.

Kohlensaurer Baryt.

Der kohlensaure Baryt (Barytcarbonat, carbonate de baryte, *carbonate of baryta*) hat die Formel BaO, CO_2 und besteht in 100 Th. aus:

Baryt	76,6 Th.
Kohlensäure	23,4 „

Er findet sich (siehe Seite 419) in grosser Menge in der Natur als Witherit (im Jahre 1783 von Dr. Withering entdeckt) und erscheint künstlich durch Fällen eines löslichen Barytsalzes mit einem Alkalicarbonat dargestellt als weisses amorphes Pulver, welches nach den Versuchen von Fresenius in

14,137 Th.	kaltem Wasser
15,431 „	heissem „

sich löst. In kohlensäurehaltigem Wasser ist es namentlich unter Druck in reichlicher Menge löslich. R. Wagner[1]) erhielt aus 1 Liter der kohlensauren Barytlösung beim Kochen 7,25 Grm. chemisch reines Barytcarbonat. Der kohlensaure Baryt verliert seine Kohlensäure nur beim heftigsten anhaltenden Glühen, verhältnissmässig leicht geschieht dies aber, wenn man ihn mit Kohlenpulver mischt oder überhitzte Wasserdämpfe darüber leitet.

Man stellt den kohlensauren Baryt im Grossen dar 1) durch Zersetzen von Schwefelbarium mit feuchter Kohlensäure (vergl. Seite 424); 2) durch Fällen einer Lösung von Chlorbarium mit kohlensaurem Natron, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages; 3) durch Fällen einer Lösung von Barytbicarbonat mit Aetzbaryt; 4) durch Kochen einer Lösung von Barytbicarbonat ($BaO, 2\,CO_2, HO = BaO, CO_2 + CO_2, HO$); 5) nach Brunner's Vorschrift[2]) durch mässiges Glühen eines Gemenges von 2 Th. Chlorbarium, 1 Th. calcinirter Soda und 2 Th. Kochsalz und Uebergiessen des geglühten und geschmolzenen Gemenges nach dem Erstarren in einer Schale mit kaltem Wasser. Der als feinkörniges Pulver ausgeschiedene kohlensaure Baryt kann sehr leicht ausgewaschen werden.

1) Jahresbericht 1867 p. 211.
2) Jahresbericht 1858 p. 203.

Der kohlensaure Baryt (in den meisten Fällen in Form von fein gepulvertem Witherit) kann in einer Unzahl von Fällen bei der Darstellung technisch-chemischer Präparate Anwendung finden, zu denen man gewöhnlich kohlensauren Kalk oder auch Magnesit verwendet (siehe Barytweiss). Wie Seite 284 eingehend erörtert wurde, ist der kohlensaure Baryt (und ebenso das Bicarbonat) zum Zersetzen des Glaubersalzes behufs der Sodafabrikation in Anwendung gekommen, obwol ohne finanziellen Erfolg.

In England und in Frankreich [1]) ist der Witherit wiederholt zur Herstellung vorzüglicher Sorten von Krystall- und Spiegelglas angewendet worden. Ein von Péligot untersuchtes treffliches Spiegelglas der Art bestand aus 46,50 Kieselerde, 39,20 Baryt und 14,30 Kalk. Auch dient er dort allgemein unter dem Namen Rattenstein (*rats stone*) zum Vergiften der Ratten und Mäuse.

§. 151.

Schwefelsaurer Baryt.

Der schwefelsaure Baryt (Barytweiss, Permanentweiss, blanc fixe, sulfate de baryte, *sulfate of baryta*), BaO, SO_3 besteht in 100 Theilen aus

Baryt	65,6 Th.
Schwefelsäure	34,3 „

und enthält 13,7 Proc. Schwefel. Als Schwerspath (spath pesante, *heavy spar*) ist er der Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Barytpräparate. 1 Centner (50 Kilogr.) davon (vollständige Aufschliessung selbstverständlich vorausgesetzt) kann geben

kohlensauren Baryt, BaO, CO_2	83,7 Kilogr.
Chlorbarium, $BaCl + 2HO$	104,7 „
Barytsalpeter, BaO, NO_5	120,0 „
Barythydrat, BaO, HO	73,4 „

Der Schwerspath dient in fein gemahlenem Zustande zum Vermischen des Bleiweisses (vergl. Bd. I p. 463), des Chromgelbes, einiger Kupferfarben, des Ultramarins und der meisten Fabrikate der Farbenfabriken; der Verbrauch an Schwerspathpulver zu diesem Zwecke ist ein ganz enormer! Ferner dient der Schwerspath zur Herstellung von gewissen Sorten von Fayence, z. B. zu den *Dry bodies* der Engländer und zur Fabrikation des Jaspisgutes (*Jasper*), eines weissen unglasirten Steinzeuges, das dem Wedgwood sehr nahe steht. Auch in der Fabrikation von Flaschenglas ist der Schwerspath im hohen Grade beachtenswerth. Nachdem 1830 schon Berthier [2]) seine Anwendbarkeit in

1) Vergl. G. Bontemps, Guide du verrier, Paris 1868 p. 78.

2) Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie X p. 308.

dieser Hinsicht dargethan hatte und einige Jahre später Baudrimont und Pelouze[1]) dichtes, homogenes und leicht schmelzbares Glas mittelst Schwerspath, Glaubersalz, Kohle und Sand dargestellt, welches leichter zu verarbeiten war als das gewöhnliche Glas, hat es in neuester Zeit Jeanne[2]) in Lyon mit Erfolg versucht, den Schwerspath in die Fabrikation von Flaschen- und Fensterglas einzuführen[3]).

Zu Reservoirs und Bassins in chemischen Fabriken, welche der Einwirkung von siedender Lauge etc. widerstehen sollen, empfiehlt H. Kalisch[4]) in Trier das Ausfüttern mit Platten aus Schwerspath.

Von ungleich grösserer Bedeutung als der Schwerspath ist der künstlich dargestellte schwefelsaure Baryt oder das Baryt- oder Permanentweiss, nicht allein wegen der Vielseitigkeit seiner Anwendung, sondern auch, weil er fast überall in der Barytindustrie zum Vorschein kommt und das werthvolle Endprodukt in fast allen Fällen ist, in denen der Baryt industrielle Anwendung findet. Man stellt das Barytweiss meist direct durch Fällen von Schwefel- oder Chlorbarium mit Schwefelsäure oder durch Behandeln von Witherit, ohne ihn zu pulverisiren, mit verdünnter Schwefelsäure, welcher 2 bis 4 Proc. Salzsäure zugesetzt wurde, dar. Die Salzsäure wirkt auf die Weise, dass sie beständig Chlorbarium bildet, welches von der Schwefelsäure sofort wieder zersetzt wird. Letzterer, von Pelouze[5]) herrührenden Methode gebührt der Vorzug, obgleich sie nicht überall befolgt werden kann, denn nach ersterem Verfahren erhält man ein schwefelhaltiges Produkt (entweder weil das Schwefelbarium Barythyposulfit oder ein Polysulfuret des Bariums enthielt), das beim Aufbewahren gern säuert und zu vielen Zwecken, wo neutrales Barytweiss Erforderniss ist, keine Verwendung finden kann. Weit wichtiger als die directe Methode der Darstellung des schwefelsauren Baryts ist die indirecte Darstellungsart, wobei das Barytweiss als Nebenprodukt auftritt. Dies ist nun der Fall bei der Herstellung zahlloser chemischer und technischer Präparate, so, wenn man vorläufig noch von der Fabrikation von Aetznatron aus Glaubersalz und Aetzbaryt absieht, wobei Barytweiss in den erheblichsten Mengen auftritt (vergl. Seite 286), z. B. bei der Gewinnung: a) von Weinsäure, die man nach Kuhlmann's Vorschlage[6]) darstellt, indem man die Hälfte der im Weinstein enthaltenen Säure durch kohlensauren Baryt in der Wärme neutralisirt und die dabei entstehende Lösung von neutralem weinsaurem Kali, wie es gegenwärtig zweckmässig

1) Journ. für techn. und ökonom. Chemie XVII p. 263.
2) Monit. scientif. 1868 p. 1042.
3) Ueber die Vortheile der Fabrikation von Barytglas siehe G. Bontemps, Guide du verrier. Paris 1868 p. 78.
4) Jahresbericht 1861 p. 250.
5) Jahresbericht 1859 p. 212.
6) Jahresbericht 1858 p. 431.

in pharmaceutisch-chemischen Laboratorien geschieht, auf Kali tartaricum verarbeitet, oder dieselbe durch Chlorbarium zersetzt. Der erhaltene weinsaure Baryt wird nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt u. s. w. Freilich trifft diese Methode nach A. W. Hofmann[1]) der Vorwurf, dass das Baryttartrat in Wasser leichter löslich ist als das Kalktartrat, und dass daher beim Auswaschen des Niederschlages viel verloren gehe. b) von Citronensäure[2]). Auch bei der Darstellung dieser Säure lässt sich der Kalk mit Vortheil durch Baryt (anfangs kohlensauren Baryt, Vollenden der Sättigung mit Aetzbaryt) ersetzen. Einmal ist der citronensaure Baryt weniger löslich als der citronensaure Kalk, das andere Mal krystallisirt die aus dem Barytsalze abgeschiedene Säure leichter als die aus dem Kalksalze erhaltene, da letztere stets gypshaltig ist; c) von Essigsäure[3]). Wird roher Holzessig mit kohlensaurem Baryt oder mit Schwefelbarium gesättigt, so erhält man essigsauren Baryt, welcher durch vorsichtiges Rösten von den Theerstoffen befreit werden kann. Die Lösung des essigsauren Baryts wird durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure zersetzt, wobei man, ohne Destillation, Essigsäure und Barytweiss erhält; d) von essigsaurer Thonerde. Die unter dem Namen Rothbeize in der Färberei und Zeugdruckerei angewendete Lösung von Thonerdeacetat wird bekanntlich mittelst Bleizucker und Alaun dargestellt. Anstatt des Bleizuckers lässt sich essigsaurer Baryt anwenden, wobei man den Vortheil hat, dass man anstatt des schwer zu verwerthenden Bleisulfates Barytweiss erhält; e) von Salpetersäure[4]). Durch Zersetzen einer concentrirten Lösung von Barytsalpeter mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure erhält man, nachdem das Barytweiss sich abgeschieden, ohne Destillation, nicht zu sehr verdünnte Salpetersäure, die in vielen Fällen, ohne weiter concentrirt zu werden, Anwendung finden oder durch Erhitzen bei 100° bis auf 1,13 spec. Gewicht (= 19 Proc. Salpetersäure) gebracht werden kann; f) von Chromsäure[5]). Für technische Zwecke zersetzt man den chromsauren Baryt mit Schwefelsäure, wobei gelb gefärbter schwefelsaurer Baryt entsteht, der sich rasch absetzt und als Barytgelb Anwendung findet, und eine etwa 10° B. starke Lösung von Chromsäure erhalten wird, die man in Steinzeuggefässen oder in Bleipfannen bis auf 50 bis 60° B. concentriren kann; g) von Kalisalpeter. Unter den verschiedenen Methoden der Darstellung von gewöhnlichem Salpeter aus Chilisalpeter giebt es auch eine (nun antiquirte) von Bolley (vergl. Seite 97), nach welcher man den Natronsalpeter durch Chlor-

1) Jahresbericht 1863 p. 512.
2) Jahresbericht 1858 p. 430.
3) Jahresbericht 1858 p. 429; 1859 p. 211.
4) Jahresbericht 1858 p. 141.
5) Jahresbericht 1858 p. 240; 1867 p. 290.

barium in Barytsalpeter (und Chlornatrium) überführt und den Barytsalpeter durch schwefelsaures Kali in Barytweiss mit Kalisalpeter zerlegt; h) von Stearin- und Palmitinsäure. In den Stearinkerzenfabriken, die noch nach dem Kalkverseifungsverfahren arbeiten, werden behufs der Ausscheidung der Fettsäuren aus der Kalkseife jährlich Tausende von Centnern Schwefelsäure in werthlosen Gyps verwandelt. Es liegt daher der Gedanke nahe, zur Verseifung des Talges oder Palmfettes Aetzbaryt anzuwenden, womit der Vortheil verknüpft ist, dass man die benutzte Schwefelsäure fast zu dem Ankaufspreise in Gestalt von Barytweiss verwerthen und aus der von der schweren und sich leicht absetzenden Barytseife abgelassenen Flüssigkeit das Glycerin weit vollständiger abscheiden kann, als wenn man sich des Kalkes zur Verseifung bedient hätte; i) von Stärkezucker. Die Abscheidung der Schwefelsäure aus der Zuckerflüssigkeit, durch Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, ist eine der wichtigsten Operationen der Stärkezuckergewinnung, da von ihr nicht nur die Farbe und Reinheit, sondern auch besonders der Geschmack des Produktes abhängt. Dem zur Neutralisation angewendeten kohlensauren Kalk ist der kohlensaure Baryt vorzuziehen, da der entstandene schwefelsaure Baryt vollkommen unlöslich ist, sich schnell und vollständig ablagert und auch noch vortheilhaft veräussert werden kann; k) von vielen chemisch-pharmaceutischen Präparaten, so von Blausäure ohne Destillation (durch Zersetzung einer Lösung von Cyanbarium mit einem Aequivalent Schwefelsäure und Decantiren der wässerigen Blausäure von dem Barytweissniederschlage), vom Schwefelwasserstoffwasser ex tempore (aus wässeriger Lösung von Schwefelbarium und verdünnter Schwefelsäure und Absetzenlassen des Niederschlages), von Jodwasserstoffsäure (entweder durch Zersetzen einer wässerigen Lösung von Jodbarium mit Schwefelsäure oder besser durch Eintragen von fein zertheiltem Jod in schwefligsauren Baryt, der im Wasser suspendirt ist: $BaO, SO_2 + J + HO = BaO, SO_3 + JH$), von Jod- und Bromkalium (durch Zersetzen von Jod- oder Brombarium mit Kalisulfat, oder durch Sättigen der aus schwefligsaurem Baryt erhaltenen Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali), von wässeriger unterchloriger Säure (aus unterchlorigsaurem Baryt und Schwefelsäure), von Salmiakgeist durch Zersetzen von schwefelsaurem Ammoniak in Lösung mit Barythydrat u. s. w.

In neuerer Zeit hat man mit der Darstellung der Barytpräparate, namentlich des Barytweiss, die hydrometallurgische Kupfergewinnung combiniren wollen, so H. Wagner[1]) in Pfungstadt und Langsdorf[2]) zu Thal-Itter.

1) Jahresbericht 1867 p. 108 und 263.

2) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuss. Staate 1868 p. 142.

§. 152.

Wie aus dem Vorstehenden zur Genüge hervorgeht, wird ein grosser Theil des Schwerspathes, welchen die Barytindustrie in Anspruch nimmt, dem Handel in Gestalt von Barytweiss überliefert. In der Regel kommt es in Teigform (*Blanc fixe en pâte*) mit 20—30 Proc. Wasser vor. Das Barytweiss hat seit etwa 10 Jahren als Wasserfarbe bei der Tapeten-, Buntpapier- und Kartenfabrikation ausgedehnte Anwendung gefunden und scheint überhaupt für viele Zwecke ein Ersatzmittel für Bleiweiss und Zinkweiss werden zu wollen. Das blendende Weiss dieser Farbe ist durch kein anderes Material zu ersetzen, es ist indifferent gegen jede Einwirkung der Luft, der Sonne und der Temperatur, wird durch schwefelwasserstoffhaltige Exhalationen nicht gedunkelt und hat in mehreren Schichten dünn mit Leimlösung aufgetragen eine Deckkraft, welche der des reinsten Kremserweiss am nächsten steht. Bei den geringen Herstellungskosten und dem geringen specifischen Gewichte ist der Preis kaum $^1/_3$ gegen den von Bleiweiss. Als Bindemittel wendet man an Leim oder Kleister, oder auch ein Gemenge von Kleister und Wasserglaslösung. Mit Oelfirniss angerieben deckt das Barytweiss wenig, gut dagegen, wenn es mit einem gleichen Gewicht Zinkweiss gemischt ist. Dass das Barytweiss als Oelfarbe nicht geeignet erscheint, mag seinen Grund zum Theil darin haben, dass es in Folge seiner chemischen Beschaffenheit durch das Oel nicht zersetzt wird, während bei der Anwendung von Zinkweiss und Bleiweiss stets ein kleiner Theil mit der Oelsäure des Firnisses zu Zink- oder Bleipflaster zusammentritt, wodurch der Deckkraft Vorschub geleistet wird. Für den Tapetenfabrikanten ist das Barytweiss ein schätzbares Material in Folge seiner Eigenschaft, sowol mit als ohne Glanzpräparat, durch die Bürste einen sonst unerreichbaren Satinglanz anzunehmen, welcher der Feuchtigkeit widersteht. Die Zimmermaler und Stuccaturarbeiter verwenden ebenfalls das Barytweiss in grossen Mengen. Auf glatter Gyps- oder Kalkwand mit leichter Leimung einige Mal dünn aufgetragen, hierauf mit einer dichten Bürste oder mit einem Linirballen abgerieben, giebt das Barytweiss eine haltbare Glanzfläche von blendendweisser Farbe.

Als mineralisches Lumpensurrogat in der Papierfabrikation ist das Barytweiss sehr geeignet, insofern es weisser ist als das Lenzin und sich feiner zertheilen lässt als der Gyps. Der Zusatz von Barytweiss zur Papiermasse (von Hugo Müller und Warren de la Rue in London in die Papierfabrikation eingeführt) ist in mancherlei Hinsicht vortheilhaft, nämlich ordinäre und mittelfeine Papiere gewinnen dadurch an Weisse, der bei dünnem Papier eintretende Uebelstand des Durchscheinens wird bis zu einem gewissen Grade dadurch aufgehoben, der Festigkeit des Papieres geschieht dadurch kein Abbruch, und endlich wird das Papier durch einen Barytweisszusatz wohlfeiler. — Dass auf

nassem Wege erhaltener kieselsaurer Baryt in der Papierfabrikation als Füllstoff ebenfalls wird Anwendung finden können, unterliegt keinem Zweifel. Aus ökonomischen Gründen ist es aber nöthig, dass dieses Barythydrosilicat als Nebenprodukt bei irgend einem chemischen Processe gewonnen werde. Ob harzsaurer Baryt — durch Fällen von Harzseife mit Chlorbarium erhalten — entweder für sich oder in Verbindung mit harzsaurer Thonerde zur vegetabilischen Leimung Verwendung finden kann, ist erst durch Versuche festzustellen.

Das Barytweiss findet ferner zum Appretiren der Baumwolle und Leinenzeuge Benutzung. Anstatt der Knochenerde und des Zinkoxydes kann es zur Darstellung von Milchglas und Email Verwendung finden.

§. 153.

Barytpräparate von minderer Wichtigkeit.

Ausser den im Vorstehenden geschilderten Barytpräparaten giebt es noch eine Anzahl anderer von geringerer Wichtigkeit, unter denen folgende anzuführen sind:

1) Der chlorsaure Baryt, $BaO, ClO_5 + HO$, ein mit Leichtigkeit krystallisirendes, in 4 Th. kaltem Wasser lösliches Salz, welches in der Feuerwerkerei zur Darstellung grün brennender Feuerwerksätze vielfach Anwendung findet, wird am besten durch längere Zeit fortgesetztes Kochen einer Lösung von Chlorbaryt dargestellt ($3\,BaO, ClO = BaO, ClO_5 + 2\,BaCl$). Barytchlorat und Chlorbarium lassen sich, obwol mit grösserer Schwierigkeit, durch Krystallisirenlassen von einander trennen.

2) Der Chlorbaryt, $BaO, ClO + BaCl$, analog dem Chlorkalk durch Einwirkenlassen von Chlorgas auf Barythydrat dargestellt, dürfte in Lösung vielfache Anwendung finden können. Mit Zinkvitriol zerlegt, fällt ein Gemenge von Barytweiss und Zinkoxydhydrat nieder und in der Lösung bleibt unterchlorige Säure.

3) Der schwefligsaure Baryt, BaO, SO_2 (mit 29 Proc. schwefliger Säure), entweder durch Einleiten von schwefliger Säure in Barytwasser oder durch Zersetzen von Chlorbarium durch schwefligsaures Natron erhalten, ist ein in Wasser fast unlösliches krystallinisches Pulver, welches als Antichlor in den Papiermühlen, zur Bereitung von Jod- und Brombarium und überhaupt in der Industrie in allen Fällen Anwendung finden kann, wo man sich behufs des Bleichens von vegetabilischen und thierischen Stoffen, oder zum Zweck des Schwefelns zur Conservation schnell eine Lösung von schwefliger Säure bereiten will. In diesem Falle zersetzt man das in der erforderlichen Wassermenge suspendirte Barytsulfit mit verdünnter Schwefelsäure.

4) Das Baryt-Aluminat, $Al_2O_3, 3\,BaO$ (?). Vauquelin

hat schon angegeben, dass man durch Kochen von Thonerdehydrat mit Barytwasser eine Verbindung von Baryt mit Thonerde erhalte, die in Wasser löslich sei. Neuerdings hat Gaudin[1]) auf diese Verbindung wieder aufmerksam gemacht. Man erhalte sie, indem man über ein rothglühendes Gemenge von Kohle, Schwerspath und Thonerde Wasserdämpfe leite, die Fritte, mit siedendem Wasser behandelt, liefere eine farblose Lösung von reinem Baryt-Aluminat, welches frei von Schwefelbarium sei. Diese Verbindung kann möglicherweise für die Technik von Wichtigkeit werden, abgesehen von dem beachtenswerthen Umstande, dass ihre Bildung auf einem eigenthümlichen Verfahren der Aufschliessung des Schwerspathes beruht.

5) Der basisch-chromsaure Baryt findet, wie Band I p. 488 angegeben, unter den Benennungen Barytgelb, gelbes Ultramarin, *Jaune de Steinbühl*, als gelbes Farbematerial beschränkte Anwendung.

1) Jahresbericht 1862 p. 290.

V. Die Strontianpräparate.

§. 154.

Allgemeines.

Der Strontian kommt in der Natur in den beiden Mineralien Cölestin und Strontianit vor. Ersteres ist schwefelsaurer Strontian SrO, SO_3 oder $\left.\begin{matrix} \overset{''}{S}\Theta_2 \\ Sr_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$ und besteht in 100 Theilen aus

Strontian	56,40
Schwefelsäure	43,60

Der Strontianit dagegen ist kohlensaurer Strontian SrO, CO_2 oder $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C}\Theta \\ Sr_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$ und enthält in 100 Theilen

Strontian	70,17
Kohlensäure	29,83

Ausserdem ist zu erwähnen, dass Strontiumverbindungen fast stete Begleiter der Bariumverbindungen sind.

Der Cölestin gehört im Allgemeinen weder zu den sehr verbreiteten Mineralkörpern, noch zu denen, welche in bedeutenden Massen vorkommen. In grösserer Menge findet er sich bei Bristol in England, bei Edinburgh, in Salzburg und Tyrol, bei Aarau in der Schweiz, zu Dornburg bei Jena, zu Bouveron bei Toul (Meurthe), zu Frankstown in Pennsylvanien und zu Ratibor in Oberschlesien. Für die Darstellung der Strontianpräparate ist letzteres Vorkommen von Belang. Krocker[1]) fand in einem Lager daselbst, was bis zur Zeit der Untersuchung für Kalkmergel oder gypshaltiger Mergel gehalten worden war, 82,57 Proc. Strontiansulfat.

Der Strontianit findet sich in grösseren Mengen in Schottland, zu Hamm in Westphalen, in Graubündten etc. Seit einiger Zeit kommen Massen von Strontiancarbonat über New-York von der Westküste Südamerikas (Chile, Peru) nach Europa.

Die Aufschliessung des Cölestins und Strontianits erfolgt genau auf dieselbe Weise wie die des Schwerspaths und Witherits.

1) Jahresbericht 1867 p. 251.

§. 155.

Specielle Präparate.

Von den wichtigeren Strontianpräparaten seien folgende angeführt:

1) Der Aetzstrontian, am einfachsten dargestellt[1], indem man kohlensauren Strontian mit Kohle mischt und das Gemisch unter Durchleitung von Wasserdampf im Flammenofen glüht, bis das Carbonat seine Kohlensäure abgegeben hat. Es löst sich in Wasser unter Freiwerden von Wärme und krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung als sogenanntes Hydrat mit 8 Aeq. Wasser SrO, HO + 8 HO, welche es aber beim Erhitzen verliert, wo dann das Hydrat SrO, HO zurückbleibt.

Eine Lösung von Aetzstrontian in Wasser (Strontianwasser) verhält sich dem Barytwasser durchaus analog und kann in den meisten Fällen statt des Aetzbaryts in Anwendung kommen, so z. B. nach den Vorschlägen von A. Ungerer[2] zur Darstellung der Soda aus Glaubersalz. Nach der früheren Methode der Verseifung der Fette in der Stearinkerzenfabriken lässt sich, wie J. Pelouze[3] gezeigt, der Kalk durch Strontian ersetzen. Ob zur Fällung des Rohrzuckers aus Melasse etc. der Kalk und der Baryt durch Strontian ersetzt werden kann, ist noch durch Versuche zu ermitteln. Die von Stammer[4] im Jahre 1862 in dieser Richtung angestellten Arbeiten haben zu keinem Resultate geführt.

Schwefelsaurer Strontian, Strontiansulfat, Strontianweiss, SrO, SO_3, wie oben erwähnt als Cölestin in der Natur vorkommend, ist krystallisirt oder krystallinisch und hat ein spec. Gewicht von 3,95. Der aus einem löslichen Strontiansalze mit Schwefelsäure oder Natronsulfat gefällte schwefelsaure Strontian ist ein weisser Niederschlag, dessen Beschaffenheit verschieden ist je nach der Art des Salzes, aus welchem es gefällt wurde. Das aus Chlorstrontiumlösung gefällte Strontianweiss ist schwer und krystallinisch, das aus verdünnter Nitratlösung dagegen niedergeschlagene anfänglich voluminös und dem Magnesiahydrocarbonat ähnlich, nach einiger Zeit aber oder sofort beim Erhitzen bis zum Sieden krystallinisch werdend.

Das Strontiumsulfat bedarf zu seiner Lösung 9638 Th. siedendes und 6895 Th. Wasser von 14°; in Wasser, welches etwas Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze enthält, ist es noch weniger löslich, indem es davon 11,800 Th. braucht. Lösungen von Chlorkalium, Chlormagnesium und Chlorcalcium lösen es in namhafter Menge.

Durch Glühen mit Kohle oder durch Erhitzen in Dämpfen flüssiger

1) Jahresbericht 1868 p. 201.
2) Vergl. Seite 286.
3) Jahresbericht 1856 p. 388.
4) Jahresbericht 1862 p. 442.

Kohlenwasserstoffe (Benzol, Petroleum) wird das Strontiumsulfat zu Schwefelstrontium reducirt, dessen Lösung durch Salzsäure in Chlorstrontium, durch eine Lösung von Natronsalpeter in Strontiumnitrat übergeführt werden kann.

Das natürliche Strontiumsulfat dient als Ausgangspunkt zur Darstellung der Strontianpräparate, ferner wurde es zur Fabrikation von Cölestinglas (von Döbereiner) vorgeschlagen, auch hier und da in England in den Potteriedistrikten zur Herstellung der *Dry bodies*, eine Art Steinzeug, verwendet.

Kohlensaurer Strontian, Strontiumcarbonat, SrO, CO_2, kommt in der Natur als Strontianit vor und bildet sich beim Fällen eines löslichen Strontiumsalzes mit einem Alkalicarbonat oder auch durch Erhitzen einer Lösung von Strontiumbicarbonat bis zum Sieden. Sein spec. Gewicht = 3,68. In Wasser ist er sehr wenig löslich (1:18,000), leicht löst er sich in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck. Beim Glühen, namentlich unter Mitwirkung von Wasserdämpfen, giebt er seine Kohlensäure ab.

Gleich dem kohlensauren Baryt (vergl. Seite 437) kann das Strontiumcarbonat in zahlreichen Fällen bei der Darstellung technisch-chemischer Präparate Anwendung finden.

Salpetersaurer Strontian, Strontiumnitrat, Strontiansalpeter, SrO, NO_5, krystallisirt wasserfrei aus einer heissen Lösung, bei niederer Temperatur und aus verdünnterer Lösung dagegen scheidet er sich mit vier Aequivalenten Wasser ab. Die Krystalle verwittern rasch und werden, wie A. Souchay und E. Lenssen[1]) gezeigt, bei 100° wasserfrei. Das wasserfreie Salz bedarf zu seiner Lösung 5 Th. kaltes und 0,5 Th. siedendes Wasser. In Alkohol ist er unlöslich. Bekanntlich ist die Hauptanwendung des Strontiansalpeters, welchen man technisch entweder aus Strontianit und Salpetersäure oder auch Schwefelstrontium (oder Chlorstrontium) und Natronsalpeter darstellt, die zu Rothfeuer (vergl. Seite 183 und 184) und zu rothen Fackeln[2]). In dieser Beziehung ist es nothwendig, dass man den Strontiansalpeter vor seiner Anwendung auf seine Reinheit prüft, weil ein selbst geringer Kalkgehalt den Farbeneffekt stört und man statt der carmoisinrothen Flamme eine gelbrothe erhält. Er zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an. Man trocknet ihn deshalb in einer Porcellanschale im Sandbade, reibt ihn dann in einer erwärmten Porcellanröhre zu einem feinen Pulver und bringt dasselbe sofort in ein gut getrocknetes und erwärmtes Glasgefäss. Die hygroskopische Eigenschaft des Strontiansalpeters verschwindet sofort, wenn man das gut getrocknete Pulver im erwärmten Zustande mit 2—3 Proc. geschmolzenem Paraffin zusammenreibt.

1) Journ. f. prakt. Chemie (1856) LXIX p. 384.

2) Jahresbericht 1864 p. 230.

Chlorstrontium, SrCl, auf dieselbe Weise wie das Chlorbarium dargestellt, ist eine weisse, nicht krystallinische Masse, die sich in Wasser unter Erwärmen löst und aus der Lösung mit 6 Aequivalenten Wasser krystallisirt. An feuchter Luft zerfliessen die Krystalle, in Alkohol lösen sie sich. Die alkoholische Lösung verbrennt mit intensiv rother Farbe. Das Chlorstrontium (wasserfrei) absorbirt 4 Aequivalente Ammoniakgas, welche beim Erwärmen vollständig wieder abgegeben werden.

VI. Die Magnesiapräparate.[1])

§. 156.

Allgemeines.

Die Magnesiapräparate, seit einem Jahrhundert von der pharmaceutischen Chemie ausschliesslich in Anspruch genommen, haben in jüngster Zeit in Folge des massenhaften Auffindens von Magnesiumverbindungen in der Natur (Carnallit, Kainit, Tachhydrit, Magnesit) eine ziemliche Bedeutung gewonnen. Wir werden uns im Nachstehenden darauf beschränken, nur die hervorragenderen der technisch-wichtigen Magnesiapräparate bezüglich ihrer Darstellung und ihrer Verwendung abzuhandeln.

Die Rohstoffe für die Gewinnung der Magnesiapräparate sind:

1) der Magnesit, MgO, CO_2, in 100 Theilen aus

Magnesia	47,619
Kohlensäure	52,381

bestehend, kommt in bedeutender Menge zu Frankenstein in Schlesien[2]) (wo er den Handelsnamen Hagulsit führt), zu St. Katharein in Steiermark, auf der Insel Euboea u. s. w. vor und ist sowol als Kohlensäurespender, wie wegen seines Gehaltes an Magnesia ein ziemlich wichtiges Mineral geworden. Man gewinnt die Kohlensäure daraus entweder durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure, oder vortheilhafter durch einfaches Erhitzen in eisernen Retorten[3]). Diese Art der

1) Literatur: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 34; ferner Jahresbericht 1858 p. 468; 1859 p. 557; 1860 p. 255, 352; 1861 p. 260; 1862 p. 289, 377; 1863 p. 335; 1864 p. 584; 1867 p. 253; 1868 p. 256.

2) Nach einer Analyse von H. Schwarz (Jahresbericht 1862 p. 287) ist der Magnesit von Frankenstein zusammengesetzt aus

Kohlensäure	48,75	93,0 Proc.
Magnesia	44,25	
Sand	5,60	
kohlensaurem Kalk	0,40	
	99,85	

3) Jahresbericht 1862 p. 288; 1867 p. 254.

Kohlensäuregewinnung ist nicht nur für die Mineralwasserfabrikation beachtenswerth, sondern auch für die Herstellung von Natronbicarbonat, Bleiweiss, für die Entkalkung des Zuckersaftes u. s. w. Der Glührückstand, aus gebrannter Magnesia bestehend, findet, wie die Versuche von v. Hauer[1]), von H. Schwarz[2]) und von H. Caron[3]) dargethan haben, am besten zu feuerfesten Backsteinen, zu Tiegeln und zu hydraulischem Mörtel Verwendung. Ihrer Feuerbeständigkeit halber und wegen ihrer Eigenschaft, im weissglühenden Zustande zu leuchten, ist die Magnesia in neuerer Zeit in Form von Magnesiastiften für die Beleuchtung mit Hydro-Oxygengas verwendet worden.

2) Unter den Stassfurter magnesiahaltigen Salzmineralien (vergl. Seite 6) sind drei, welche die Magnesia als Sulfat enthalten, und zwei, in welchen die Magnesia nur als Chlormagnesium enthalten ist. Die ersteren sind der Kieserit ($MgO, SO_3 + HO$), der Schoenit oder Pikromerit ($KO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6\,HO$) und der Kainit ($KO, SO_3 + MgO, SO_3 + MgCl + 6\,HO$), die letzteren der Carnallit ($KCl, 2\,MgCl + 12\,HO$) und der Tachhydrit ($CaCl, 2\,MgCl + 12\,HO$). Fast alle diese Mineralien geben bei ihrer Verarbeitung auf Kalisalze (Chlorkalium, Kalisulfat) als Nebenprodukte Chlormagnesium (neben Brommagnesium) und zuweilen auch Magnesiasulfat.

3) Der Dolomit, wesentlich eine Verbindung von Magnesiacarbonat mit Kalkcarbonat, am häufigsten wol nach der Formel $MgO, CO_2 + CaO, CO_2$ zusammengesetzt, ist als Magnesiamineral durch die Stassfurter Salzmineralien sehr in den Hintergrund gedrängt worden.

§. 157.

Die einzelnen Magnesiapräparate.

1) Die sogenannte kohlensaure Magnesia (*Magnesia carbonica* der Pharmaceuten) ist kohlensaure Magnesia verbunden mit Magnesiahydrat und enthält nach der Analyse einiger aus renommirten chemischen Fabriken entnommenen Mustern in 100 Theilen

	a.	b.	c.
Magnesia	42,56	40,46	41,75
Kohlensäure	33,60	33,57	33,71
Wasser	24,44	25,97	24,54
	100,00	100,00	100,00

Man verlangt von dem Präparate eine äusserst trockene Beschaffenheit.

In Bilin in Böhmen, wo man die kohlensaure Magnesia aus

1) Jahresbericht 1862 p. 377.
2) Jahresbericht 1867 p. 255.
3) Jahresbericht 1868 p. 435.

Bitterwasser und natroncarbonathaltigem Bilinerwasser darstellt, verfährt man nach den Angaben von Osswald[1]) auf folgende Weise. Das Bitterwasser wird auf $^1/_{30}$ seines Volumens eingedampft und in diesem concentrirten Zustande von Seidschütz nach Bilin transportirt. Das Bilinerwasser verdampft man in eisernen Kesseln auf $^1/_{90}$ und lässt die Lauge in Bottichen sich klären. Man erwärmt nun 1 Vol. der alkalischen Lauge auf 40°, mischt dieselbe mit 2 Vol. der Bitterwasserlauge und bringt den entstandenen Niederschlag in Auslaugefässer, deren Seihboden mit Leinwand bedeckt ist. Ist die Natronsulfatlauge, aus welcher man dann Glaubersalz gewinnt, abgelaufen, lässt man einen schwachen Wasserstrom durch die Magnesia fliessen und schliesslich wäscht man noch mit heissem Wasser aus. Der Magnesiaschlamm wird hierauf in lange Tröge gebracht, deren Boden mit Leinwand belegt ist. Sobald die Masse genügende Consistenz angenommen hat, stürzt man sie auf Bretter und lässt sie nun erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Vorwärmeofen und hierauf in dem Trockenofen austrocknen. Der letztere besteht aus etwa 40 muffelartigen Behältern, welche durch eine Feuerung erwärmt werden. In jeden Behälter kommen zwei Bretter mit Magnesia. Nach dem Trocknen wird die Oberfläche der Magnesiastücke durch Abkratzen von dem anhängenden Staube befreit. 70 Kilogr. feuchter Magnesiamasse geben 3 Kilogr. trockenes Präparat.

Nach dem patentirten Verfahren von Pattinson[2]), welches in England allgemein in Anwendung ist, behandelt man behufs der Darstellung von kohlensaurer Magnesia geglühten Dolomit mit Wasser und Kohlensäure unter Druck. Die Magnesia löst sich als Magnesiabicarbonat auf. Indem man die Lösung durch einen Dampfstrom erhitzt, wird kohlensaure Magnesia gefällt, welche sich nach dem Trocknen durch grosse Leichtigkeit auszeichnet. F. Findeisen[3]), welcher, wie es scheint vor Pattinson, das nämliche Verfahren der Darstellung von kohlensaurer Magnesia beschrieben hat, empfiehlt, dieses Präparat aus der Bicarbonatlösung durch gebrannte Magnesia niederzuschlagen.

Was die Löslichkeitsverhältnisse des Magnesiacarbonates in kohlensäurehaltigem Wasser betrifft, so braucht nach G. Merkel[4]) bei einer Temperatur von + 5° 1 Th. kohlensaure Magnesia

bei 1 Atmosphäre Kohlensäuredruck	761	Th. Wasser
„ 2 „ „	744	„ „
„ 3 „ „	134	„ „
„ 4 „ „	110,7	„ „
„ 5 „ „	110	„ „
„ 6 „ „	76	„ „

1) Archiv der Pharm. LXX p. 242; Pharm. Centralbl. 1852 p. 622.
2) Jahresbericht 1863 p. 335.
3) Jahresbericht 1860 p. 256.
4) Jahresbericht 1867 p. 213.

zur Lösung. Diese Lösung ist unter dem Namen **Magnesiawasser** *(Eau magnésienne)* in einigen Ländern als Heilmittel gebräuchlich.

Die kohlensaure Magnesia findet als Arzneimittel ausgedehnte Anwendung, ausserdem ist sie vorgeschlagen worden anstatt des Kalkes zum Läutern des Zuckersaftes [1]), zur Darstellung der Lackfarben, besonders des Corallin-Lackes [2]), und in Form von Bicarbonat zur directen Umwandlung von Chlornatrium in Soda [3]).

2) Die **schwefelsaure Magnesia**, Bittersalz, Epsomsalz, $MgO, SO_3 + 7HO$ besteht in 100 Theilen aus

Magnesia	16,260
Schwefelsäure	32,520
Wasser	51,220
	100,000

und wird in geringen Mengen nur noch dargestellt durch Abdampfen der Bitterwässer und aus der Mutterlauge der Salinen und von der Verarbeitung des Meerwassers, sondern entweder als Nebenprodukt bei der Kohlensäuredarstellung aus Magnesit und Schwefelsäure oder und zwar in bedeutenden Quantitäten aus den **Kieseriten** Stassfurts (vergl. Seite 5 und 230) [4]). Der Kieserit hat die Eigenschaft, dass er in frischem Zustande in kaltem Wasser fast unlöslich ist, aber unter Wasser in ein feines Pulver zerfällt. Wirft man nun die kieserithaltigen Salze des Abraumes auf ein feines Sieb unter Zuströmen von Wasser, so löst sich Steinsalz auf, der Kieserit zerfällt und das feine Kieseritmehl geht durch die Maschen des Siebes, während der grösste Theil des Anhydrites mit dem ungelösten Steinsalz auf dem Siebe zurückbleibt. Lässt man nun das feine Kieseritmehl unter einem Strome von kaltem Wasser durch eine lange Rinne fliessen, so setzt sich zuerst der schwere Anhydrit ab, dann erst Kieserit, während ein feiner, etwas Boracit enthaltender Thonschlamm durch das Wasser mit fortgerissen wird. Nachdem sämmtliches Wasser abgeflossen ist, wird das Kieseritmehl mit möglichster Rücklassung des Anhydrites in etwas konische hölzerne Formen gethan, worin es zu einer steinharten cementartigen Masse erhärtet, indem die schwefelsaure Magnesia theilweise Wasser aufnimmt, krystallisirt und dabei das Kieseritmehl zusammenkittet. Das Erhärten geschieht unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung, ein Zeichen, dass eine chemische Verbindung des Wassers stattfindet. Die so erhaltenen „Kieseritsteine" geben geglüht und gemahlen eine schwefelsaure Magnesia von 80 bis 90 Proc. mit nur 1 bis 2 Proc. Kochsalz und bilden im rohen Zustande das Material für die Bittersalzfabrikation. Die möglichst verwitterten, d. h. durch Liegen an der Luft und Aufnahme von Wasser löslicher

1) Jahresbericht 1863 p. 454.
2) Jahresbericht 1858 p. 468; 1864 p. 584.
3) Vergl. Seite 270.
4) Jahresbericht 1868 p. 306 u. 309.

gewordenen Steine löst man in eisernen mit Siebböden versehenen Kesseln unter Einströmen von freiem Dampfe auf. Die Laugen werden in Holzbottichen geklärt und geben beim Erkalten in flachen eisernen Gefässen reichliche Anschüsse von schwefelsaurer Magnesia. Man wäscht die feinnadeligen Krystalle mit reinem Wasser zur Entfernung der Mutterlauge und bringt dies gut abgetropfte Salz in eine mit Dampf geheizte Trockenstube. Die Temperatur in derselben darf 30° C. nicht übersteigen, da sonst die Krystalle verwittern und an Ansehen verlieren. In dieser Weise werden jetzt jährlich ca. 50,000 bis 60,000 Ctr. krystallisirtes Bittersalz in Stassfurt hergestellt. Der grösste Theil dieses Bittersalzes geht nach England, wo es zur Appretur leichter baumwollener Gewebe verwendet wird. In neuester Zeit hat man die schwefelsaure Magnesia zur Scheidung der Säfte in der Rübenzuckerfabrikation angewendet (Verfahren von Morgenstern)[1]). Auch zum Leimen der Papiermasse durch Bildung einer Magnesiaharzseife ist das Magnesiasulfat in Vorschlag gebracht worden[2]).

Die specifischen Gewichte einer Lösung von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia und ihr Gehalt an Salz stehen nach Oudemans[3]) in folgender Beziehung:

Salzgehalt in Procenten.	*Spec. Gewicht.*
5	1,024
6	1,029
7	1,034
8	1,039
9	1,044
10	1,049
15	1,075
20	1,101
25	1,128
28	1,145
30	1,156
35	1,185
36	1,190
38	1,202
39	1,208
40	1,214

3) Das Chlormagnesium $MgCl + 6HO$, in 100 Theilen aus

Magnesium	11,8
Chlor	35,2
Wasser	53,0
	100,0

bestehend, wird gegenwärtig nicht mehr aus den Mutterlaugen der Salinen und bei der Verarbeitung des Meerwassers, sondern als Neben-

1) Jahresbericht 1868 p 491.
2) Jahresbericht 1861 p. 620.
3) Jahresbericht 1868 p. 310.

produkt bei der Gewinnung der Kalisalze aus den Carnalliten und Kainiten Stassfurt's dargestellt.

Man gewinnt es meist in der Weise, dass man die nach der Abscheidung des Chlorkaliums aus den Carnalliten verbleibende Lauge bis auf etwa 40° B. abdampft. Beim Erkalten krystallisirt das Chlormagnesium heraus, welches entweder in dieser krystallisirten Form oder theilweise entwässert in den Handel gebracht wird. Die geringe Menge Mutterlauge enthält alles Brom, welches in den Abraumsalzen enthalten war und dient zur Gewinnung desselben.

Das Chlormagnesium ist einer ausgedehnten technischen Anwendung fähig. Beim Glühen giebt es den grössten Theil seines Chlorgehaltes in Form von Salzsäure ab (100 Th. krystallis. Chlormagnesium entsprechen 35,2 Th. Salzsäure), weshalb es zur Chlordarstellung verwendet werden kann[1]). Man benutzt es zum Schlichten von Baumwollgeweben (Patent von Townsend, 1866), zur Bereitung der Desinfectionsmasse von C. Süvern in Halle a/S.[2]), zur Darstellung eines Magnesiacementes nach Sorel, zur Fabrikation künstlicher Steine mittelst Sand und Wasserglas, zur Conservation von Holz[3]), zur chlorirenden Röstung in der Metallurgie (Th. Cobley[4]) gewinnt aus armen Kupfererzen das Kupfer durch Rösten der Erze mit Chlormagnesium), anstatt des Steinsalzes zum Versetzen der Alaunlösung in der Weissgerberei, zum Aufschliessen der Phosphorite, Staffelite und Sombrerite, zum Leimen des Papieres[5]), zur Darstellung von Quecksilberchlorid (durch Erhitzen von Quecksilberoxyd mit Chlormagnesium)[6]), zur Aufbereitung der Steinkohlen (nach Bessemer), zur Darstellung des Magnesiums u. s. w. Es giebt wenig chemische Präparate, die eine so grosse Zukunft haben wie das Chlormagnesium.

Nach Oudemans[7]) hat eine Lösung von krystallisirtem Chlormagnesium folgende Dichten:

Proc.	*Dichte.*	*Proc.*	*Dichte.*
5	1,019	30	1,123
10	1,039	35	1,145
15	1,059	40	1,167
20	1,080	45	1,190
25	1,101	48	1,204

1) Vorschlag von Clemm, Jahresbericht 1864 p. 179.
2) Jahresbericht 1868 p. 606.
3) Jahresbericht 1855 p. 388.
4) Jahresbericht 1861 p. 105.
5) Jahresbericht 1861 p. 620.
6) Jahresbericht 1864 p. 306.
7) Jahresbericht 1868 p. 311.

VII. Die Thonerdepräparate[1]).

§. 158.

Der Alaun.

Geschichtliches.

Das, was die Alten unter Alaun *(Alumen)* verstanden, was bei den Griechen unter dem Namen *στυπτηρία* vorkommt, von Dioscorides *τριχῖτις* (haarförmig, Haarsalz) genannt wird, scheint wol nichts anderes als ein aus verwittertem Schwefelkies gebildeter Eisenvitriol, vielleicht auch ein mit schwefelsaurer Thonerde versetzter Vitriol, keineswegs aber diejenige Verbindung gewesen zu sein, welche wir gegenwärtig mit diesem Namen belegen. Beckmann vermuthet, dass der eigentliche krystallisirte Alaun ohne Zweifel zuerst im Orient bereitet worden und dass derselbe vor dem Ende des 12. Jahrhunderts noch nicht in Europa bekannt gewesen sei. Ist dies gegründet, so mag die Kenntniss des Alauns allmälig von Hindostan aus sich verbreitet haben durch Persien und Syrien, wo man schon vor dem Untergange des griechischen Kaiserthums Gebrauch davon machte, und woher derselbe im 14. Jahrhundert nach Italien gebracht wurde. Beckmann hat uns Auszüge aus den Schriften dreier glaubwürdiger Geschichtschreiber geliefert (nämlich des Joannes Jovianus Pontanus, des Peter Bizaro und des Augustin Justinian), welche einstimmig berichten, dass um das Jahr 1460 ein genuesischer Kaufmann, Bartholomäus Perdix (nach Einigen Pernix), der sich mit der Alaunfabrikation

1) Literatur: J. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen Bd. II; Edward Bancroft, Englisches Färbebuch, Nürnberg 1817 Bd. I p. 3; H. Müller, Journ. f. prakt. Chemie LIX p. 257; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 65—69; J. Blumenwitz, Die Alaunfabrikation der Herrschaft Munkács in Ungarn, Wien 1868; Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 131; Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 I p. 331; R. Wagner, Jahresbericht der chem. Technologie, Leipzig 1856—1869 (Bd. I—XIV).

in Syrien bekannt gemacht habe, nach seiner Zurückkunft nach Italien auf der Insel Aenaria (jetzt Ischia) Alaunwerke angelegt habe. Aber diese Geschichtsschreiber versichern auch insgesammt, der Ansicht von Beckmann entgegen, dass Perdix damit weiter nichts gethan, als dass er einen Gewerbzweig wieder nach Italien zurückgeführt habe, der mehrere Jahrhunderte hindurch verloren gewesen sei, eine Kunst, die er selbst in dem Staat von Rocca in Syrien erlernt habe. Beckmann sagt, er habe anfänglich vermuthet, dass dieser Staat Rocca am Euphrat gelegen sei, nachgehends habe er es aber wahrscheinlicher gefunden, dass es Edessa sei, welcher Ort nach Niebuhr noch gegenwärtig Roccha genannt wird. Aus Rocca soll Italien, wie Beckmann mit Leibnitz glaubt, den besten krystallisirten Alaun, mit dem Beinamen von Rocca erhalten haben; Andere hingegen, und darunter auch Julius Cäsar Scaliger, meinen, jener Beiname sei von dem griechischen Worte Rocca, Felsen, entstanden, indem man den Alaun durch Auskochen von Steinen (Alaunsteinen) erhalten habe; diese Meinung scheint die Veranlassung zu der lateinischen Benennung *Alumen rupeum* und zu der französischen *alun de roche* gegeben zu haben, aus welcher in Deutschland der Name Rotzalaun entstand. Noch Andere vermuthen, der Name stamme von den Alaunsteinen *(alum-rocks)* aus den bekannten Alaunminen zu Tolfa zu Civita-Vecchia, wo man lange Zeit den reinsten Alaun gewann. Diese Alaunmine sei unter Papst Pius dem Zweiten von Johann von Castro entdeckt worden, einige Jahre später, als Perdix aus den auf Ischia gefundenen Alaunsteinen Alaun zu bereiten angefangen hatte. Der Reichthum, zu welchem der Papst durch die Ausbeutung der Alaunminen von Tolfa gelangte, veranlasste auch in andern Theilen Italiens ähnliche Unternehmungen, besonders zu Volterra. Der Papst hinderte aber den Fortgang derselben und erhob die Alaunfabrikation zum Monopol, wodurch der Preis des Alauns der päpstlichen Alaunwerke (noch heutzutage römischer Alaun genannt), dergestalt stieg, dass der Alaun aus dem Orient weit wohlfeiler zu haben war, als der von Tolfa. Um sich dieser unangenehmen Concurrenz zu entledigen, gab der Papst vor, dass die Einkünfte aus den Alaunwerken von Tolfa der Vertheidigung der Christenheit gegen die Türken geweiht seien, und drohte Allen, welche Alaun von den Ungläubigen kaufen oder sich verschaffen würden, mit Excommunication. Dasselbe handelspolitische Verfahren wurde auch von einigen seiner Nachfolger eingeschlagen.

In England war das erste Alaunwerk das von Gisborough in Yorkshire, welches gegen das Ende der Regierung der Königin Elisabeth errichtet wurde und zwar auf einem Landgute von Thomas Chaloner, welcher heimlich Arbeiter aus den Alaunwerken von Tolfa kommen liess. Der Papst suchte durch Fluch und Kirchenbann die Abtrünnigen zu schrecken und zurückzuberufen, doch umsonst, die englischen Werke entwickelten sich immer mehr und mehr und die Ironie der Geschichte

wollte es sogar, dass im vorigen Jahrhundert die römischen Alaunwerke in die Hände der Eigenthümer der englischen Fabriken übergingen.

Zu welcher Zeit Deutschland die ersten Alaunwerke erhalten habe, ist nicht genau ermittelt. So viel man weiss, hat man im Jahre 1554 zu Oberkaufungen in Hessen angefangen, Alaun zu sieden; ferner erhielt im Jahre 1558 das Alaunwerk zu Commotau in Böhmen seinen ersten Begnadigungsbrief; im Jahre 1563 entstand endlich zu Niederlangenau in der Grafschaft Glatz ein Alaunwerk, welches aber später wieder einging. Hieraus ist offenbar, dass Deutschland wenigstens ein halbes Jahrhundert früher Alaunwerke besass, als England. Uebrigens nennt schon Agricola in seinem „*De natura fossilium*" Lib. zwölf verschiedene deutsche Alaunsiedereien, z. B. zu Düben bei Leipzig, zu Dippoldiswalde bei Dresden u. s. w.

In neuerer Zeit ist die Erzeugung von Alaun aus Thon und Schwefelsäure und die aus Kryolith sehr in den Vordergrund getreten.

§. 159.

Specielles über Alaun. Natürlicher Alaun.

Der Alaun (alun, *alum*), ein aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak nach der Formel $Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO$ oder $Al_2O_3, 3SO_3 + NH_4O, SO_3 + 24HO$ zusammengesetztes Salz, welches die hauptsächlichste Form darbietet, unter welcher Thonerde in löslicher Gestalt der Technik dargeboten wird. Zu dem Alaun ist nun in dem letzten Jahrzehnd schwefelsaure Thonerde und thonsaures Natron getreten, um der Industrie im Allgemeinen, speciell der Färberei und Zeugdruckerei billiges und eisenfreies Thonerdesalz zu liefern.

Natürlicher Alaun. Der Alaun kommt in kleiner Menge schon fertig gebildet in der Natur vor, besonders findet er sich als Ausblühung und Auswitterung nicht selten auf dem Alaunschiefer, seltner kommt er in ausgebildeten Krystallen, als vielmehr als Federalaun (Federsalz, Haarsalz, Keramohalit) von haarförmiger Textur vor. Er findet sich vorzugsweise in vulkanischen Gegenden, zumal in den Solfataren, in pyrithaltigen Thonlagern, auf Stein- und Braunkohlenlagerstätten vor. In brennenden Steinkohlenflötzen erzeugt er sich z. B. zu Duttweiler bei Saarbrücken; ebenso bildet er sich häufig in den Spalten der Lava in der Nachbarschaft noch thätiger Vulkane, so am Vesuv, auf Stromboli, in Sicilien (in der Alaungrotte am Vorgebirge von Miseno), in der Auvergne etc. In der Nähe der Vulkane entsteht der Alaun, indem als vulkanisches Produkt auftretende schweflige Säure bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Schwefelsäure übergeht, welche auf die Laven einwirkt und aus der darin enthaltenen Thonerde und dem

Kali Alaun bildet. Auf der Insel Sicilien und den in der Nähe der nördlichen Küste Siciliens gelegenen Inseln Milo und Vulcano gewinnt man den Alaun durch Auslaugen des alaunhaltigen Bodens und Abdampfen der Alaunlösung in bleiernen Pfannen. In compacter Gestalt und zwar in Nieren findet sich der Alaun nur im Thonschiefer. A. von Humboldt beobachtete dieses interessante Factum im südlichen Amerika. Auf dem Markte von Cumana verkaufen Indianer Alaun in Stücken von Zollgrösse und darüber. Der natürliche Alaun hat jedoch mehr mineralogisches als technisches Interesse, indem aller Alaun, welchen die Technik consumirt, künstlich dargestellt ist.

§. 160.
Die Alaunerze.

Die Fabrikation des Alauns (der schwefelsauren Thonerde und des Natronaluminates) gründet sich auf geeignetes und massenhaftes Vorkommen grosser Thonerdeverbindungen, welche die Rohmaterialien dieses Industriezweiges abgeben. Je nach ihren Bestandtheilen zerfallen diese Materialien in folgende Gruppen:

1) In solche, in denen die zur Alaunbildung erforderlichen Bestandtheile (Thonerde, Kali, Schwefelsäure) in solcher Menge vorhanden sind, dass eine Ausscheidung derselben ohne Zusatz von Alkali (Kali oder Ammoniak) lohnend erscheint. Zu dieser Gruppe gehören der Alaunfels und Alaunstein, sowie gewisse Sorten von Alaunschiefer.

2) In solche, in denen nur die Elemente zur Bildung der schwefelsauren Thonerde (Thonerdesilicat und Schwefelkies) vorhanden sind, die Alkalien ganz oder doch zum grössten Theil zugesetzt werden müssen. Zu dieser Gruppe muss man den grössten Theil der Alaunschiefer und die Alaunerze aus der Braunkohlenformation oder die sogenannte Alaunerde rechnen.

3) In solche, welche nur die Thonerde enthalten und denen mithin Schwefelsäure und Alkali zugesetzt werden muss. In diese Abtheilung gehören der Thon, der Kryolith (Fluoraluminium u. Fluornatrium) und der Bauxit (eisenoxydhaltiges Thonerdehydrat).

4) Zu der vierten Gruppe würde man endlich alle jene Materialien der Alaunfabrikation zu rechnen haben, welche wie der Feldspath und die feldspathigen Gesteine Thonerde und Kali in einer zur Alaunfabrikation geeigneten Menge enthalten und denen mithin nur Schwefelsäure zugesetzt werden muss.

§. 161.
Alaun aus Alaunstein.

Erste Gruppe. Die Darstellung des Alauns aus solchen Materialien, die alle Bestandtheile des Alauns bereits enthalten, ist im

Ganzen von untergeordnetem technischem Interesse. Das Hauptmaterial dieser Gruppe ist der Alaunstein oder Alunit (alunite, *alum-stone*), der nur in vulkanischen Gegenden vorkommt und das Produkt der Einwirkung von feuchter schwefliger Säure auf trachytische oder andere Gebirgsarten ist, die reich an Feldspath (Feldspathlava) sind. Er enthält alle Bestandtheile des Alauns, nur in anderen Verhältnissen und findet sich gewöhnlich eingeschlossen in Dausenräumen oder auf Gängen des Alaunfels, dem Muttergestein des Alaunsteins, welches aus einem Gemenge des letzteren mit Quarz besteht. Der Alaunfels findet sich zu Tolfa bei Civita-Vecchia im Kirchenstaate, nächstdem ist sein Vorkommen zu Muzsai und Bereghszasz in Ungarn, am Mont d'Or in Frankreich und auf der Insel Milo bemerkenswerth. Nach den früheren Analysen von Cordier u. A. ist der Alaunstein, sowie er krystallisirt in dem Alaunfels sich findet, eine Verbindung von

Kalium	57
und Thonerdehydrat	43
	100

Es fanden sich in Alaunstein von Tolfa (a) nach Cordier und in dem von Bereghszasz (b) nach Berthier:

	(a)	(b)
Schwefelsäure	35,49	39,42
Thonerde	39,65	37,95
Kali	10,02	10,66
Wasser	14,83	11,97

Al. Mitscherlich[1]) analysirte den Alaunstein von Tolfa (a) und den von Muzsai in Ungarn (b); nach Abzug der aus dem Alaunfels herrührenden Kieselerde ergab sich folgende Zusammensetzung:

	(a)	(b)
Thonerde	36,83	39,15
Schwefelsäure	38,63	36,93
Kalk	0,70	0,49
Baryt	0,29	0,19
Kali	8,99	10,67
Natron	1,81	—
	87,28	87,43
Wasser	12,72	12,57
	100,00	100,00

Aus diesen Analysen folgt für den Alaunstein die Formel $(Al_2O_3, 3\,SO_3 + KO, SO_3) + 2\,(Al_2O_3, 3\,HO)$. E. Brescius[2]) analysirte ebenfalls Alaunstein von Tolfa, sowol ungebrannten (a), als gebrannten (b):

1) Journ. f. prakt. Chemie LXXXIII p. 464; Jahresbericht 1861 p. 251.
2) Polyt. Centralbl. 1857 p. 1105; Jahresbericht 1857 p. 165.

	(a)	(b)
Thonerde	35,0	57,3
Kali	8,0	14,5
Eisenoxyd	2,1	1,2
Schwefelsäure	37,5	22,2
Kieselsäure	1,9	2,5
Wasser	14,5	1,3
	99,0	99,0

§. 162.

Die Fabrikation des Alauns aus dem Alaunstein (oder Alaunfels)[1]) gründet sich darauf, dass das Wasser nicht auf den ungebrannten Alaunstein einwirkt, wohl aber aus dem gebrannten Gestein Alaun auszieht. Durch das Brennen verliert das Thonerdehydrat sein Wasser. Im entwässerten Zustande setzt es der Auflöslichkeit des Alauns keinen Widerstand entgegen, während es als Hydrat mit dem Alaun eine basische und unlösliche Verbindung bildet. Für die Ausbeute an Alaun ist daher das Brennen so auszuführen, dass das Thonerdehydrat alles Wasser verliere, das Erhitzen aber nicht zu weit gehe, weil sonst auch nach dem Brennen das Wasser nur unvollständig seine Wirkung äussert, indem in starker Rothglühhitze sich die schwefelsaure Thonerde in Thonerde, schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, auch das schwefelsaure Kali sich zersetzt, dessen Kali mit der Kieselerde und Thonerde zusammentritt.

Die Alaunwerke zu Tolfa bei Civita-Vecchia wurden um das Jahr 1460 (unter Pius II.) von dem Genuesen Castro angelegt, einige Jahre später, als Perdix auf der Insel Ischia die erste europäische Alaunfabrik (aus Alaunsteinen) angelegt hatte. Der Reichthum, zu welchem der Papst durch die Ausbeutung der Alaunminen in Tolfa gelangte, veranlasste auch in andern Theilen Italiens ähnliche Unternehmungen, so zu Volterra in Toskana (die Fabrik wurde von Antonio de Piena angelegt) und in der Umgegend von Neapel. Der Papst hinderte aber den Fortgang dieser Fabriken und erhob die Alaunfabrikation zu einem Monopol der Kirche, wodurch der Preis des Alauns der päpstlichen Alaunwerke, der heutzutage noch römischer Alaun (alun romain, *roman alun*) genannt wird, dergestalt stieg, dass der Alaun aus den im Orient, namentlich in Syrien, bestehenden Alaunfabriken, trotz der grossen Entfernung und der dadurch bedingten hohen Frachtsätze, billiger bezogen werden konnte als der von Tolfa. Um sich der gefährlichen Concurrenz zu entledigen, schützte der Papst vor, die Einkünfte aus den Alaunwerken zu Tolfa seien der Vertheidigung

1) Eine ausführliche Beschreibung der Fabrikation von Alaun aus den Alaunsteinen Ungarns von J. Blumenwitz findet sich Jahresbericht 1868 p. 314—322.

der Christenheit gegen die Türken geweiht, und drohte Allen, welche Alaun von den Ungläubigen kaufen oder sich verschaffen würden, mit der Excommunikation. Dieselbe Handelspolitik wurde auch von mehreren seiner Nachfolger eingeschlagen. Die römischen Alaunwerke bestehen aller Concurrenz ungeachtet heutigen Tages noch und beschäftigen 600 bis 700 Arbeiter. Auf der internationalen Ausstellung zu London im Jahre 1862 erhielt der Alaun von Tolfa die Preismedaille.

In Tolfa wird der Alaunstein in niedern Schachtöfen, welche den Kalk- oder Gypsbrennöfen sehr ähnlich sind, oder in Haufen bei einer Temperatur, die der schwachen Rothgluth entspricht, erhalten, wobei der reducirende Theil der Flamme den Alaunstein nicht treffen darf. Bei dieser Temperatur entweichen Wasserdämpfe und schweflige Säure; wo dieselben in reichlicher Menge auftreten, ist die Operation beendigt und die an den Oefen oder Haufen angebrachten Zuglöcher werden an diesen Stellen verschlossen. Hierauf bringt man die erhitzten Steine in mit Cement ausgefütterte Cisternen oder auf gemauerte Bühnen, die mit ausgemauerten Gräben umgeben sind, wo sie 2—3 Monate sich selbst überlassen bleiben. Arbeiter halten die Masse während dieser Zeit stets feucht. Der Alaunstein zerfällt während dieser Zeit zu einem blassröthlichen Brei, welcher mit Wasser von 50° ausgelaugt wird. Nach dem Auslaugen mit heissem Wasser folgt ein zweites mit kaltem Wasser. Die Lauge wird nun, ohne weiteren Zusatz, versotten und dann in die Krystallisirgefässe gebracht, in welchen sich Krystalle, mit einem röthlichen, eisenoxydhaltigen Schlamm vermischt, abscheiden. Die trübe Mutterlauge wird von den Krystallen abgezogen, um in grossen Cisternen die schlammigen Theile abzusetzen, welche alaunhaltig sind und dem nächsten Auslaugen beigegeben werden. Aus dieser Mutterlauge setzt sich vorzugsweise kubischer Alaun ab. Der römische Alaun ist aber gewöhnlich oktaëdrischer Alaun. Wenn man den in Würfeln krystallisirenden Alaun in Wasser löst und die Lösung bis 100° erhitzt, so scheidet sich nach Persoz[1]) und D'Arcet ein Niederschlag ab, aus basisch schwefelsaurem Thonerde-Kali (alun aluminé) bestehend, und die darüber stehende Flüssigkeit giebt beim Abdampfen oktaëdrischen Alaun. Lässt man aber die Flüssigkeit über dem Niederschlage stehen, so löst sich der Letztere beim Erkalten wieder auf und die Lösung giebt beim Abdampfen und Krystallisirenlassen wieder kubischen Alaun. Bei der Fabrikation des römischen Alauns kommt beim Auslaugen des gebrannten Gesteins Alaunlösung mit überschüssiger Thonerde in Berührung, daraus erklärt sich, warum der römische Alaun nicht selten als kubischer Alaun auftritt. Gewöhnlicher Alaun kann auch in kubischen umgewandelt werden, wenn man die Lösung des ersteren mit Thonerdehydrat digerirt und die Lösung nur auf 40° erwärmt. Nach den Ver-

1) Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849 p. 265.

suchen von Löwel[1]) sollen dagegen oktaëdrischer und kubischer Alaun gleich zusammengesetzt sein, obgleich zugegeben werden muss, dass der kubische Alaun sich besonders und vorzugsweise aus Lösungen bildet, welche etwas neutralen Alaun enthalten[2]). — Die fleischrothe Farbe des römischen, ebenso des neapolitanischen Alauns rührt von etwas eingeschlossenem Eisenoxyd her, welches beim Lösen der Krystalle in Wasser ungelöst zurückbleibt. Der römische Alaun enthält Spuren von Eisenoxydalaun (0,0005 Proc. schwefelsaures Eisenoxyd), weshalb und weil er reicher an Thonerde ist als der gewöhnliche oktaëdrische Alaun, er sich in dem Zeugdrucke und in der Färberei als Mordant für gewisse Farben besonders gut eignet.

§. 163.

Alaun aus Alaunschiefer und Alaunerde.

Zweite Gruppe. Der Alaunschiefer, die Alaunerde und die Braun- und Steinkohle erfüllen ihren Zweck als Alaunerze deshalb, weil sie neben einer genügenden Menge von Thonerde auch Schwefelkies und kohlige und bituminöse Theile bei mehr oder weniger lockerer Beschaffenheit enthalten.

Der Alaunschiefer (schiste pyriteux, *pyritic alun-slates or shales*) ist ein mit Schwefelkies durchdrungener, durch Kohle stark gefärbter bituminöser Thonschiefer oder Schieferthon, welcher dem silurischen System des Uebergangsgebirges angehört, und zwar kommt er zwischen dessen ältesten Sandsteinlagern und dem Orthoceratitenkalke vor. Nur an wenigen Orten, vorzüglich Schwedens, wo diese Erze nach der Angabe von Berzelius mit Feldspath gemengt sind, enthält der Alaunschiefer eine so bedeutende Menge Kali, dass ein fernerer Zusatz zu der gesättigten Lauge, behufs der Darstellung einer lohnenden Alaunmenge, nicht mehr nöthig ist. In Belgien, bei Lüttich und anderen Orten, führen die Alaunschiefer einen sehr geringen Kaligehalt, da wenig Feldspath eingesprengt, wol aber eine grosse Menge Thonschiefer darin enthalten ist; und in den Alaunschiefern des Harzes und Thüringens verschwindet der Kaligehalt fast ganz. Für die Alaungewinnung wichtige Fundorte des Alaunschiefers sind Sulzbach bei Saarbrücken (Regierungsbezirk Trier), Klein-Umstand bei Essen, Alaunhütte Gute Hoffnung bei Lintdorf, Alaunhütte von Siebel, Ancora-Alaunwerk, Velbert bei Werden (sämmtlich im Regierungsbezirke Düsseldorf), ferner die Gegend von Lüttich, der Steinkohlendistrikte im Norden Frankreichs, in Böhmen, Sachsen, Schweden und Norwegen, Hurlett und Whitsby in England und

1) Compt. rend. XXXVI p. 595; Journ. f. prakt. Chemie LIX p. 152.

2) Wagner fand in kubischem Alaun aus Tolfa 13,2 Proc. Thonerde, während der gewöhnliche oktaëdrische Kalialaun nur 10,8 Proc. enthält.

Schottland. Der Alaunschiefer kommt häufig in der unmittelbaren Nähe von Steinkohlenflötzen vor.

Beispiele der Zusammensetzung des Alaunschiefers:

	a.	b.	c.	d.
Kieselerde	50,13	52,30	59,86	65,44
Thonerde	10,73	21,67	15,89	14,87
Eisenoxyd	2,27	5,83	0,50	1,05
Kalk	0,40	1,00	0,99	0,15
Magnesia	1,00	2,16	1,68	1,34
Kali	—	—	3,72	4,59
Natron	—	—	—	0,48
Eisenkies	7,53	10,17 Schwefel	0,82	1,25
Kohlenstoff	22,83	0,80	8,65	—
Wasser	2,21	5,08	6,90	—
	97,10	99,01	99,01	89,17

a Alaunschiefer von Garnsdorf bei Saalfeld im Uebergangsgebirge nach Erdmann, b von Wezelstein bei Saalfeld nach Erdmann, c von der Insel Bornholm nach Forchhammer, welcher zu zeigen sucht, dass sich dieser Alaunschiefer aus Tangarten auf dem Meeresgrunde gebildet habe und dass seine Bildung noch fortdauern könne. Bei der Fäulniss der Tangarten wird aus ihren schwefelsauren Salzen Eisenkies gebildet, die Ueberreste mengen sich mit Thon und geben so Alaunschiefer. Aber auch die im Flusswasser suspendirten Theile können, wenn sie so reich an organischen Ueberresten sind wie die der Weichsel und wenn diese die schwefelsauren Salze des Meerwassers zersetzen, das Material zur Bildung des Alaunschiefers liefern. d Alaunschiefer von Opsloë in der Nähe von Christiania nach Forchhammer.

J. Wilson fand in einem Alaunschiefer, welcher zu Hurlet in Schottland auf Alaun verarbeitet wird:

Kieselerde	48,28
Thonerde	26,96
Eisenoxydul	3,72
Kalk	2,38
Magnesia	Spur
Kali	0,24
Eisenbisulfuret	11,13
Wasser	2,02
Kohlenstoff	3,98
Wasserstoff	1,07
Stickstoff	0,62
	100,4

§. 164.

Die Alaunerde (aluminite bitumineux, *alum-earth*) ist eine mit vielen erdigen Theilen und mit Schwefelkies (Vitriolkies) gemengte Braunkohle oder auch ein mit bituminösen Theilen und mit Schwefelkies gemengter Thon. Sie ist meist von dunkelbrauner Farbe, weich, fast zerreiblich und von schieferiger Absonderung. Sie ist ein unter-

geordnetes Glied der Tertiärformation und kommt gewöhnlich mit Braunkohlen zugleich vor, indem sie entweder dieselben überlagert, oder aber zwischen den Braunkohlenflötzen eingelagert ist, oder endlich in den liegenden Thonen derselben in zusammenhängenden, regelmässigen Flötzen, oft von bedeutender Mächtigkeit aufgefunden wird. In der grossen norddeutschen Ebene hat man in der Nähe der Oder bei Freienwalde, Gleissen, Schermeisel und in der Oberlausitz an verschiedenen Orten Alaunerde aufgefunden. Dieselbe kommt (nach H. Müller[1])) in dem höchst unregelmässig abgelagerten, vielfach gestörten Braunkohlengebirge der Mark, gewöhnlich über den Braunkohlenflötzen, aber noch unter dem Septarienthone vor, ist jedoch, ebenso wie die Braunkohlen, niemals zwischen Thonschichten abgelagert, sondern beide haben stets als Hangendes und Liegendes Sand. Anders verhält es sich mit dem Vorkommen der Alaunerde in der Umgegend von Muskau; dort sind vier Erz- und zwei Kohlenflötze übereinander gelagert, jedoch so, dass die Kohlenflötze nicht, wie an den meisten Orten der Mark, unter, sondern zwischen den verschiedenen Erzflötzen, durch Sand- und Thonschichten getrennt, aufgefunden werden. Die mächtige tertiäre Ablagerung der Mark, Posens, der Ober- und Niederlausitz u. s. w. erstreckt sich in ununterbrochener Reihenfolge über die Elbe und Mulde hinaus, bis in die Gegend von Leipzig und Lützen und bedeckt einen nicht unbedeutenden Theil der Provinz Sachsen. Auch hier wurde schon an mehreren Orten Alaunerde gefunden, so bei Koswig, wo dieselbe auch in früheren Jahren erbeutet wurde, und vor allem im Muldenthale, woher schon seit drei Jahrhunderten das Alaunwerk Schwemmsal bei Düben seinen Bedarf nimmt. Der Schwefel ist in der Alaunerde theils in freiem Zustande (durch Schwefelkohlenstoff ausziehbar), theils als Schwefelkies enthalten. Das Eisen findet sich darin theils als Schwefelkies, theils als humussaures Eisenoxydul.

H. Müller fand in der Alaunerde von Bornstädt in der Grafschaft Mansfeld:

	Eigentl. Alaunerz.	Vitriol-Alaunerz.	Vitriolerz.
Organ. Substanzen und Wasser	34,628	45,641	46,926
Kieselerde	33,342	14,023	11,509
Schwefelsäure (in Gyps)	0,270	0,672	0,772
Schwefel	2,652	1,868	3,316
Eisenoxydul	2,529	5,223	6,879
Thonerde	18,733	9,648	5,238
Kalk	1,159	0,735	1,746
Magnesia	1,081	1,019	0,923
Natron	0,193	1,144 (Natron und Kali)	1,005 (Natron und Kali)
Kali	1,776		
Eisenbisulfuret	2,746	19,267	20,385
Mangan	Spuren	—	Spuren
Chlor	Spuren	0,103	0,147
	99,109	99,343	98,846

1) Journ. f. prakt. Chemie LIX p. 260.

Die bei 120° getrocknete kohlige Masse in den Alaunerzen von Bornstädt ergab sich a) für die organischen Bestandtheile des Vitriolerzes (thonige Moorkohle, aus kleinen bituminösen Holzstücken, Pflanzenresten aller Art, Humussubstanzen, mit Thon etc. durchdrungen bestehend) zu 65,444 Kohlenstoff, 5,972 Wasserstoff und 28,584 Sauerstoff, und b) für die organische Masse des Alaunerzes (bituminöser Thon mit zahllosen Resten von Blättern und Gräsern) 65,919 Kohlenstoff, 5817 Wasserstoff und 28,264 Sauerstoff. Diese Zusammensetzung steht zwischen der Zusammensetzung der organischen Masse der faserigen und erdigen Braunkohle.

Ausser in der Mark und in der Provinz Sachsen wird die Alaunerde auch auf Alaun verarbeitet am Rhein bei Bonn und Neuwied, zu Komotau in Böhmen, ferner in Steiermark, Ungarn, Frankreich u. s. w. Die Bedeutung der Alaunerze für die Alaunfabrikation ist in stetem Abnehmen begriffen, in dem Verhältnisse, als die Fabrikation des Alauns mittelst Thon, Kryolith, Bauxit etc. mit Hülfe von Schwefelsäure im Zunehmen begriffen ist. In Preussen beträgt die Erzeugung von Alaun aus der Tertiärformation angehörigen Alaunerden 60 bis 70,000 Ctr. (im Jahre 1861 wurden 426,331 Ctr. Alaunerde gefördert).

Aus Thon und Schwefelkies haltenden Steinkohlen wird Alaun auf der Alaunhütte zu Brzerkowitz in Oberschlesien dargestellt.

Die Darstellung des Alauns aus der Alaunerde zerfällt in sechs verschiedene Operationen und zwar in 1) die Röstung der Alaunerde, 2) das Auslaugen der gerösteten Erde, 3) das Concentriren der Lösung, 4) die Präcipitation des Alaunmehls, 5) das Waschen desselben, 6) das Umkrystallisiren des Alauns. 1) Die bei weitem wichtigste dieser Arbeiten, auf welche nicht genug Sorgfalt verwendet werden kann, ist das Verwitternlassen, resp. Rösten der Erze; denn nur durch eine möglichst billige Erzeugung der schwefelsauren Thonerde können die auf die Verarbeitung von Alaunerde basirten Werke bei dem hohen Preis der alkalischen Zuschlagsmittel den chemischen Fabriken und der Concurrenz des Auslandes gegenüber ihre Existenz behaupten. Ob übrigens zur Erzielung des Maximums an schwefelsaurer Thonerde die Erze einem wirklichen Röstprocesse unterworfen werden müssen, oder ob ein blosses Verwitternlassen derselben genügt, darüber muss die eigenthümliche Beschaffenheit der verschiedenen Erzsorten und die Erfahrung entscheiden. In den meisten Fällen wird aber ein langsames und vorsichtiges Durchrösten der Erze, besonders nachdem dieselben eine Zeit lang vorher der Luft ausgesetzt waren und daher zum Brennen viel zu dicht liegen, unbedingt vortheilhaft sein, weil nur durch eine Röstung der in ihnen enthaltene Schwefel verwerthet und überhaupt eine möglichst vollständige Aufschliessung erzielt werden kann. Was die Alaunerze zu Bornstädt bei Mansfeld betrifft, so wird aus ihnen, nach der Beschreibung

H. Müller's [1]) die grösste Menge schwefelsaurer Thonerde dann gewonnen, wenn sie zuerst einem Verwitterungsprocess ausgesetzt und dann einer vorsichtigen Röstung unterworfen wurden. Zu diesem Behufe werden die Erze, die man dort in drei Arten verarbeitet, nämlich als Alaunerze, Alaun-Vitriolerze und Vitriolerze, möglichst gattirt auf Thonbühnen, die mit zahlreichen durchbrochenen Backsteincanälen, auf denen runde Backsteinschornsteine stehen, versehen sind, gegen 2 Meter hoch gestürzt. Dort überlässt man sie 4 bis 6 Monate, je nachdem Wind und Wetter günstig sind, d. h. je nachdem Feuchtigkeit und Wärme in angemessenem Wechsel auf die Erze einwirken, der Verwitterung, indem man eine möglichst gleichmässige Erwärmung der ganzen Bühne durch Oeffnen und Schliessen der Seitenöffnungen und Schornsteine herbeizuführen strebt, eine Entzündung der Erze aber in jedem Falle zu verhindern sucht. Sobald an irgend einer Stelle allzu heisse Dämpfe sich zeigen, sucht man die überhitzte Stelle durch Umschaufeln abzukühlen; schon entzündete löscht man mit Wasser. Nach Verlauf von sechs Monaten bewässert man die Bühne und versiedet die abfliessende Lauge von 16° B. zweimal auf Eisenvitriol und fällt aus der Doppelmutterlauge durch Alkalizusatz eine nicht unerhebliche Menge Alaunmehl. Im zweiten Jahre giebt die Bühne Lauge von 12—14°, im dritten Jahre Lauge von 8—10° B. Die Lauge des zweiten Jahres wird zweimal auf Eisenvitriol, die Mutterlauge auf Alaun verarbeitet.

5—6	Kubikfuss	des	ersten	Jahres	geben	1	Kubikfuss	Alaunmehl,
$3\frac{1}{2}$	„	„	„	„	„	1	„	„
$2\frac{1}{2}$	„	„	„	„	„	1	„	„

Nach Ablauf des dritten Jahres, zu welcher Zeit die Laugen zu schwach abfliessen, werden die Erze von den Bühnen abgefördert und zum Zwecke der Röstung in kleinen Halden von 1,6 Meter Höhe und einer Grundfläche von 5 Meter Breite aufgestürzt, da, wie die Erfahrung gelehrt hat, ein vollständiges Erschöpfen der Alaunerde durch Verwittern allein, auch bei längerem Liegen und öfterem Umschaufeln nicht zu erreichen ist. Die so aufgestürzten Erzhalden beginnen nach einigen Wochen sich von selbst zu erhitzen, auch sich wol flammend zu entzünden. Ist die Alaunerde arm an Kohle und bituminösen Theilen, so wird zur Beschleunigung des Röstprocesses die Alaunerde öfters mit Brennmaterial (Kohlenklein oder Sägespänen) geschichtet und angezündet. Damit die Verbrennung nicht zu schnell vor sich gehe, in welchem Falle viel Schwefel nutzlos verbrennen würde, bedeckt man die Halden an den Stellen, die zu starkes Feuer haben, mit ausgelaugten Erzen, oder zerstreut sie und bringt in die ausgegrabene Stelle kalte Erze. Nachdem die Erze erkaltet sind, bleiben sie noch längere Zeit,

1) Journ. f. prakt. Chemie LIX p. 257—302.

bis zu einem Jahre und länger noch liegen, worauf sie zum Auslaugen geschickt sind.

Der bei dem Verwitterungs- und Röstprocesse stattfindende Vorgang ist folgender: Bei dem Verwitterungsprocess wird das Eisenbisulfuret, welches in der Alaunerde theils als Pyrit, zum grössten Theile aber als Vitriolkies enthalten ist, durch Sauerstoffaufnahme in Eisenvitriol und freie Schwefelsäure übergeführt ($FeS_2 + 7\,O = FeO, SO_3 + SO_3$), welche letztere, indem sie auf den Thon wirkt, eine äquivalente Menge schwefelsaurer Thonerde bildet. Durch das Rösten dagegen geht das Eisenbisulfuret in Monosulfuret und Schwefel über, welcher letztere nebst dem in der Alaunerde befindlichen freien Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, die zersetzend auf den Thon einwirkt und unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes schwefelsaure Thonerde bildet. Das Eisenmonosulfuret geht durch den Röstprocess in Eisenvitriol über, der bald in unlösliches schwefelsaures Eisenoxyd sich zersetzt, wobei Schwefelsäure frei wird, die einen neuen Antheil Thon zersetzt. Werden die Erze sogleich nach der Röstung verarbeitet, so geben sie etwa um $^1/_6$ weniger schwefelsaure Thonerde, als solche, die nach der Röstung etwa noch ein Jahr der Luft ausgesetzt werden. Die Erfahrung lehrt, dass bei der Verhüttung der Alaunerde noch nicht die Hälfte der schwefelsauren Thonerde ausgebracht wird, die bei dem Schwefelgehalt der Erze möglicherweise gebildet werden könnte; dies liegt hauptsächlich daran, dass ein grosser Theil der schwefligen Säure entweicht, überhaupt eine rationelle Behandlung des Röstprocesses bei der grossen Masse, mit der man es zu thun hat, nicht wohl möglich ist. Auch ist ein völlig erschöpfendes Auslaugen nicht gut ausführbar, ein Theil der Schwefelsäure bleibt bei dem unlöslichen basisch-schwefelsauren Eisenoxyd zurück und endlich wird immer eine gewisse Menge schwefelsaurer Eisensalze extrahirt, welche noch nicht Gelegenheit fand, zersetzend auf den Thon einzuwirken. H. Müller hat nämlich durch Versuche gezeigt, dass eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zersetzend auf Thon einwirkt und lösliche schwefelsaure Thonerde bildet.

Der Alaunschiefer wird, um ihn zum Auslaugen vorzubereiten, auf den meisten Alaunwerken mit Reissig und Steinkohle in grosse Haufen geschichtet, die Haufen werden in Brand gesetzt und der Brand wird durch Decken so verlangsamt, dass die Röstung 12—18 Monate lang dauert. Doch sind auch Schachtöfen mit ununterbrochenem Betriebe zum Rösten des Alaunschiefer vorgeschlagen worden. In Belgien ist die Darstellung des Alauns aus Alaunschiefer seit einiger Zeit dadurch wesentlich verbessert worden, dass man (nach Laminne's Patent[1])) in Halden alter und verlassener Alaunwerke in der Provinz Lüttich in

1) Moniteur scientif. 1864 p. 271.

10—12 Etagen übereinander Canäle von 1,5 Meter Höhe, 1 Meter Breite und 2,5 bis 3 Meter Länge aus losem Mauerwerk herstellt, in welche man, durch einen Schornstein angesogen, beim Rösten von Schwefelmetallen erhaltene schweflige Säure, mit Luft und Wasserdämpfen gemengt, einleitet. Während früher zur Darstellung von 1 Th. Alaun 68 Th. Alaunschiefer nöthig waren, braucht man jetzt nur 8 Th. Die Gesellschaft auf der Vieille montagne verwerthet auf diese Weise die beim Rösten der Zinkblende sich bildende schweflige Säure.

2) Das Auslaugen der gerösteten oder verwitterten Alaunerze mit Wasser bezweckt die Erzeugung einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde, deren Dichte 1,115 bis 1,17 (= 15 bis 22° B.) beträgt. Selten nur findet das Auslaugen auf der Halde statt, in den meisten Fällen aber in grossen Kästen (dem Waschwerk) oder in mit Cement überkleideten Cisternen, in welche das Erz gekarrt wird. Die Auslaugegefässe stehen reihenweise terrassenförmig übereinander, oder auch nebeneinander. Je nach der Art der Erze werden dieselben nur einmal mit Wasser ausgelaugt, um sofort Lauge von erforderlicher Stärke zu erhalten, oder es wird die Lauge, falls sie zu verdünnt sein sollte, entweder durch Gradiren oder dadurch concentrirt, dass man sie mit frischem Erz in Berührung bringt. Die Gradirung ist ein sehr zu empfehlendes Concentrationsverfahren der schwachen Alaunlauge, sie geschieht wie die Salzsoole über Dornen und giebt zur Abscheidung von Gyps, kohlensaurem Kalk und basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd Veranlassung. Durch directes Auslaugen kann nur eine Lösung von 1,17 spec. Gewicht (= 22° B.) dargestellt werden, da die thonige Masse der Alaunerze einer stärkeren Lauge, wie die Erfahrung gezeigt hat, schwefelsaure Thonerde wieder entzieht. Das ausgelaugte Erz wird hin und wieder auf Haufen geschüttet, der Verwitterung oder auch der Röstung nochmals unterworfen und später noch einmal ausgelaugt. Die durch das Auslaugen erhaltene Rohlauge wird in gemauerte oder mit Bleiblech ausgefütterte Behälter (Rohlaugensümpfe) geleitet, in welchen sie so lange stehen bleibt, bis die gröberen Unreinigkeiten sich abgesetzt haben, worauf aus diesen die geklärte Lauge durch einen gemauerten Canal in einen vor dem Siedehause befindlichen bedeckten Behälter oder auch in das Siedehaus selbst geführt wird. Die geklärte Rohlauge (von 1,15 bis 1,17 spec. Gew.) enthält schwefelsaure Thonerde, grössere oder geringere Mengen von Eisenvitriol, etwas schwefelsaures Alkali, Gyps, Chloraluminium, Chlormagnesium und freie Schwefelsäure. Letztere ist die Folge der Oxydation eines Theiles des Eisenvitriols in dem Rohlaugenbehälter, wobei basisches Eisenoxydsalz sich absetzt und Schwefelsäure frei wird. In Hurlet in Schottland wird der geröstete Alaunschiefer drei- bis viermal mit Mutterlauge von der Alaunkrystallisation ausgezogen und dann mit reinem Wasser erschöpft. Wilson fand für die Zusammensetzung der bei den vier ersten Auszügen eines gerösteten

Erzes erhaltenen Laugen, die in je 1 Gallone (dem von 7000 Grains Wasser erfüllten Raume) enthaltenen Bestandtheile in Grains ausgedrückt:

	I. Spec. Gew. = 1,188	II. Spec. Gew. = 1,129	III. Spec. Gew, = 1,10	IV. Spec. Gew. = 1,090
Schwefelsäure	933,05	595,05	456,90	415,35
Eisenoxyd	346,75	118,68	112,42	53,31
Thonerde	194,59	149,99	59,42	91,50
Eisenoxydul	73,18	126,92	85,11	138,45
Chlor	27,44	42,85	38,54	36,60
Magnesia	14,13	14,83	16,06	21,48
Kali	75,67	60,98	28,90	27,05
	1664,81	1109,30	797,35	783,74

Das Chlor und das Kali dieser Mutterlaugen stammt aus den zum Auslaugen der gerösteten Erze angewendeten Alaunmutterlaugen.

Der in den Rohlaugenbehältern sich abscheidende braunrothe Eisenoxydschlamm wird auf einigen Alaunwerken durch Calcination in Eisenoxyd übergeführt und als rothe Farbe benutzt.

3) Das Versieden der Rohlauge geschieht entweder in Bleipfannen, oder in gusseisernen Kesseln oder endlich in gemauerten Pfannen. Die bleiernen Pfannen, welche hier und da noch mit einer Vorwärmpfanne versehen sind, bestehen aus gegossenen oder geschlagenen $1^1/_2$ bis 2 Linien dicken Bleiplatten. Der Boden hat eine Stärke von 3 — 4 Linien. In den deutschen Alaunwerken, wo man sich der bleiernen Pfannen bedient, haben dieselben eine Länge von 6 Fuss, eine Breite von 4 Fuss und eine Tiefe von 4 Fuss, mithin eine Capacität von 72 Kubikfuss. In den englischen Alaunhütten sind die Pfannen grösser (aber nicht tiefer, im Gegentheil gewöhnlich nur 2 Fuss tief) und haben eine Capacität von 200 Kubikfuss. Die bleiernen Pfannen ruhen entweder durchweg auf eisernen Platten oder haben nur oberhalb der Feuermauern eine Unterlage aus Eisen; sonst ruhen sie auf Eisenstäben. Ueber die Pfannen, die gewöhnlich in der Anzahl von 2 bis 4 neben einander stehen, läuft eine hölzerne Rinne oder ein Bleirohr, aus welchem die Rohlauge aus dem Behälter in die Pfanne gehoben wird. Die Bleipfannen, die namentlich dort in Anwendung kommen, wo die zu versiedende Lauge grössere Mengen von freier Schwefelsäure enthält, sind kostspielig und im Fall Pfannenstein sich an das Blei ansetzen sollte, dem Schmelzen leicht unterworfen. Stein- und Braunkohlenfeuerung greift sie ebenfalls an. Aus diesen Gründen hat man die Bleipfannen in einigen Alaunhütten durch gusseiserne Kessel von etwa 100 Kubikfuss Capacität ersetzt, um deren Seitenwände die Verbrennungsgase circuliren, ehe sie in den Schornstein gelangen. Sie halten länger als die kleineren, sind jedoch nur zum Versieden solcher Laugen zu gebrauchen, die wenig oder keine freie Schwefelsäure enthalten. Nach kurzer Zeit bildet sich in dem Kessel

eine Incrustation von basischen Salzen, welche das Eisen des Kessels vor der lösenden Einwirkung des schwefelsauren Eisenoxydes schützt. Der Kesselstein muss von Zeit zu Zeit losgebrochen werden, damit der Kessel in Folge der schlechten Wärmeleitung des Kesselsteins und der Möglichkeit des Reissens desselben nicht springe. Wegen ihres hohen Preises und der steten Gefahr des Springens, ausserdem auch in Folge der möglichen Verunreinigung der Lauge mit Eisen sind die gusseisernen Kessel auf den Alaunhütten nicht beliebt. Dagegen haben die gemauerten Pfannen, welche den Heerd eines Flammenofens bilden, fast durchweg sich Eingang verschafft. Die Flamme und die Feuergase streichen über die Oberfläche der in der Pfanne befindlichen Lauge hin. Die Pfanne ist aus stark gebrannten Backsteinen oder aus Sandstein gemauert, erlaubt Brennstoffersparung, giebt grössere Sicherheit im Betriebe, weil kein Pfannenstein aufbrennen kann und gewährt fast immer schnelle Verdampfung. Da hierbei die Rohlauge aber durch Russ und Flugasche verunreinigt wird, so ist die von Bleibtreu auf den rheinischen Alaunwerken eingeführte Gasheizung mit Braunkohlengasen statt der directen Rostfeuerung sehr beachtenswerth. Nicht nur, dass dadurch eine ganz reine Flamme erhalten wird, sondern es findet auch eine Ersparniss an Brennmaterial statt, welche im Vergleich zu den gusseisernen Kesseln mitunter 70 bis 80 Proc. beträgt.

Die Behandlung der Rohlauge während des Siedens ist von ihrer Beschaffenheit und von der Menge des darin enthaltenen Eisenvitriols abhängig. Da gewöhnlich der Eisenvitriol in grosser Menge in der Rohlauge enthalten ist, so sind in Deutschland viele Alaunwerke zugleich Vitriolwerke. Dort wo die schwefelsaure Thonerde vorherrschend ist, wie auf den Alaunwerken in der belgischen Provinz Lüttich, da versiedet man die Rohlauge so weit als nur möglich, ohne dass bei mittlerer Temperatur Eisenvitriol (oder auf den schottischen Alaunhütten Bittersalz) sich ausscheidet, und zwar bis zu einem spec. Gewichte von 1,35 bis 1,40 (= 38 bis 42° B.), und schlägt hierauf den Alaun mittelst eines Kalisalzes nieder. Die Mutterlauge lässt sich, falls man zur Fällung des Alauns schwefelsaures Kali und nicht Chlorkalium verwendet hat, auf Eisenvitriol verarbeiten. Prädominirt dagegen der Eisenvitriol, so versiedet man die Rohlauge bis auf 1,26 bis 1,38 spec. Gewicht (= 30 bis 40° B.), lässt beim Erkalten den Eisenvitriol herauskrystallisiren, und benutzt die an schwefelsaurer Thonerde nun reichere Lauge, erforderlichen Falles bis auf 38 bis 42° B. concentrirte Lauge auf Alaun. Dieses Verfahren findet u. a. auf der goldnen Adlerhütte in Oberfranken in Bayern statt. Auf den Alaunwerken in Buxweiler (Elsass) entfernt man den Eisenvitriol aus der Lauge nicht durch Abkühlen und Krystallisirenlassen, sondern durch Soggen, ähnlich wie man das Kochsalz und die gereinigte Soda erhält. Bei einer Concentration der Lauge bis zu 38 — 40° B. ist nämlich bei der Beschaffenheit der dortigen Rohlauge

das vorhandene Wasser gerade noch genügend, den Eisenvitriol gelöst zu halten. Bei weiterer Wasserentziehung durch Eindampfen scheidet sich der Vitriol als weisses Krystallpulver ab. Der Gehalt der Lauge an der leichter löslichen schwefelsauren Thonerde nimmt so lange zu, bis die Flüssigkeit auch mit diesem Salze gesättigt ist. Sobald das Aräometer keine Zunahme des specifischen Gewichtes (= 40° B. = 1,38) mehr anzeigt, muss das Einkochen sofort eingestellt werden, weil sich sonst auch schwefelsaure Thonerde ausscheiden würde. Der abgeschiedene Eisenvitriol wird durch Auflösen und Krystallisirenlassen der Lösung in krystallisirtes Salz verwandelt. Die Mutterlauge enthält nur schwefelsaure Thonerde. — Ist die Menge des Eisenvitriols in der Rohlauge zu gering, als dass eine Verarbeitung auf Eisenvitriol lohnend wäre, so dampft man die Rohlauge bis zu 42° B. (= 1,40 spec. Gew.) ein. Während des Siedens der Lauge scheidet sich basisch-schwefelsaures Eisenoxyd aus und die Lauge nimmt eine rothgelbe Farbe und schlammige Beschaffenheit an, weshalb sie, ehe man „zum Alaunmachen" schreitet, geklärt werden muss. Das Klären der Gar- oder Gutlauge geschieht in den Sedimentir- oder Schlammkästen, grossen, aus hölzernen Bohlen zusammengefügten Kästen, deren Fugen wasserdicht verkittet sind; zuweilen sind auch die Kästen mit Bleiblech ausgefüttert. Nachdem darin der Vitriolschmand (unlösliches schwefelsaures Eisenoxyd $2\,Fe_2O_3, SO_3$) sich abgeschieden und die Lauge sich geklärt hat, wird sie in die Präcipitirkästen (Schüttel- oder Rüttelkästen) geleitet, um dort gefällt zu werden. Der Vitriolschmand wird geglüht und als Englischroth oder Eisenmennige in den Handel gebracht.

4) Die Präcipitation der Gut- oder Garlauge oder das Mehlmachen (brevetage) geschieht durch Zusatz eines Kalisalzes, wenn man Kalialaun, und eines Ammoniaksalzes, wenn man Ammoniakalaun darstellen will. Die Lösung des Alkalisalzes wird der Fluss oder das Präcipitirmittel genannt. In der schwefelsauren Thonerde der Gutlauge mit dem Alkalisalze, dessen Alkali an Schwefelsäure gebunden sein oder die zur Bildung von Sulfat erforderliche Menge Schwefelsäure vorfinden muss, bildet sich unter merklicher Temperaturerhöhung das Doppelsalz Alaun, welches in dem Flüssigkeitsquantum, das in der Lauge und dem Fluss enthalten ist, in der Kälte sich nicht löst und daher zum grössten Theil sich abscheidet. Der Bildung grösserer Krystalle, welche Mutterlauge einschliessen und dadurch verunreinigt werden würden, sucht man durch kräftiges Rühren der Lauge vorzubeugen. Der Alaun scheidet sich als feines Krystallpulver, als Alaunmehl (Halbalaunmehl) aus, welches von der anhängenden Mutterlauge durch Waschen befreit werden kann. Das Rühren oder Schütteln geschieht mit Holzkrücken oder mit mechanischen Vorrichtungen, die mit den Maischmaschinen der Brauereien vieles gemein

haben. Bei Vorhandensein von reiner und eisenfreier Gutlauge lässt sich die Alaunmehlbildung umgehen und der Alaun direct durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der mit dem Alkalisalze versetzten Lauge darstellen. Man bringt zu dem Ende 100 Kubikcentimeter der Gutlauge in ein graduirtes Standgefäss und setzt unter fortwährendem Schütteln so lange eine kalt gesättigte Lösung des Präcipitirmittels hinzu, als der sofort entstehende Niederschlag sich noch vermehrt. Man benutzt bei dieser Probe immer das leicht lösliche schwefelsaure Ammoniak, wobei man berücksichtigt, dass

100 Th. dieses Salzes entsprechen { 132 Th. schwefelsaurem Kali, 113 ,, Chlorkalium.

Die Art des Fällungsmittels ist abhängig von dessen Preis, aber auch von der Beschaffenheit der Gutlauge, ob dieselbe wesentlich nur neutrale schwefelsaure Thonerde, oder ausserdem noch freie Schwefelsäure und Eisensalze enthält. Ehedem wendete man als Fällungsmittel Holzaschenlauge, gefaulten Harn u. s. w. an, jetzt benutzt man dazu folgende Kali- und Ammoniaksalze: 1) Chlorkalium, welches bei der Verarbeitung des Kelps in England und Frankreich, bei der Seesalzgewinnung im südlichen Frankreich, bei der Verarbeitung der Mutterlaugen vieler Salinen, ferner bei der Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze (des Carnallits) in erstaunlicher Menge auftritt. Das Chlorkalium ist dann zur Fällung des Alaunmehles verwendbar, wenn die Gutlauge grössere Mengen von Eisenvitriol oder Bittersalz enthält, welche Salze sich mit dem Chlorkalium zu schwefelsaurem Kali, Eisenchlorür oder Chlormagnesium aussetzen, 100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 32 Th., in der Siedehitze 59,4 Th. Chlorkalium. 2) Schwefelsaures Kali, neutrales sowol als auch saures, finden gegenwärtig als Fällungsmittel nur noch selten Anwendung. Von dem neutralen Salze lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur gegen 10 Th., in der Siedehitze gegen 26 Th. in 100 Theilen Wasser auf. Für den Fall, dass die Garlauge grössere Mengen von schwefelsaurem Eisenoxyd enthält, welches sich neben dem Alaunmehl als schwefelsaures Eisenoxyd-Kali abscheiden würde, setzt man dem schwefelsauren Kali 20 — 30 Proc. Chlorkalium zu, welches mit dem schwefelsauren Eisenoxyd zu schwefelsaurem Kali und leicht löslichem Eisenchlorid sich umsetzt; durch dieses Mittel wird der Eisengehalt des herzustellenden Alauns wesentlich verringert. — Das saure schwefelsaure Kali, welches früher als Nebenprodukt bei der Destillation der Salpetersäure den Alaunfabriken in grosser Menge zur Verfügung stand, kommt gegenwärtig nicht mehr vor, seitdem die Salpetersäure aus Natronsalpeter gewonnen wird. 3) Potasche, namentlich die an schwefelsaurem Kali reichen Sorten derselben, lässt sich nur dann anwenden, wenn die Lauge die erforderliche Menge freier Schwefelsäure enthält, ausserdem würde sich ein Theil der schwefelsauren Thonerde als unlöslicher Alaun abscheiden.

In Folge des höheren Preises der Kalisalze und der überaus gesteigerten Produktion der Ammoniaksalze sind in den meisten Alaunfabriken Englands und Frankreichs die Ammoniaksalze an die Stelle der Kalisalze getreten. Im Zollverein, wo die Fabrikation von Ammoniakalaun sich nur langsam Bahn brach (von dem Centner Ammoniaksalze wurde früher $3^1/_3$ Thlr. Eingangszoll erhoben, der neuerdings auf 1 Thlr. ermässigt wurde), ahmt man jetzt das Beispiel von England und Frankreich nach und producirt fast nur noch Ammoniakalaun. Das grosse Alaunwerk des Bonner Bergwerk- und Hüttenvereins, unter der Leitung von Hermann Bleibtreu, stellt jährlich 1250 bis 1500 Tonnen Alaun dar; im Jahre 1851 producirte die Fabrik nur Kalialaun, im Jahre 1862 belief sich die Produktion von Kalialaun nur noch auf 250 — 300 Tonnen, der Rest war Ammoniakalaun. Als Ammoniaksalz findet nur schwefelsaures Ammoniak Anwendung, welches sich in der Menge von 50 Th. in 100 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und zu gleichen Theilen in der Siedehitze löst. Zu Hurlet in Schottland stellte man früher letzteres Salz dar, indem man die bei der Bereitung von Leuchtgas aus Steinkohlen erhaltene wässerige Flüssigkeit in die Mutterlauge von Alaun destillirte, wobei sich Eisenoxyd und Schwefeleisen abschied und eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak erhalten wurde. Schwefelsaures Natron lässt sich zum Fällen des Alaunmehles nicht verwenden, da der hierbei sich bildende Natronalaun im Wasser leicht löslich ist. 100 Th. schwefelsaure Thonerde bedürfen zur Fällung an

Chlorkalium	43,5 Theile
schwefelsaurem Kali	50,9 „
schwefelsaurem Ammoniak	47,8 „

Nachdem das Präcipitirmittel in der erforderlichen Menge kalten oder heissen Wassers aufgelöst worden ist, leitet man die Lösung zu der Lauge in den Präcipitirkesseln, während die Flüssigkeit mit Krücken oder mit mechanischen Vorrichtungen wohl durchgearbeitet und diese Arbeit mindestens eine Stunde lang fortgesetzt wird.

Die über dem Alaunmehle stehende Mutterlauge ist schwach grünlich gefärbt und enthält nur noch wenig Alaun, dagegen Chloreisen (Chlorür und Chlorid), schwefelsaures Eisenoxydul und Oxyd, schwefelsaure Magnesia oder Chlormagnesium, je nachdem zum Fällen des Alaunmehls Sulfate oder Chlormetalle der Alkalien angewendet wurden. Man verarbeitet sie auf unreinen Alaun, Eisenvitriol oder benutzt sie, wie oben bemerkt, zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak, auch zuweilen zur Fabrikation von Berlinerblau. Wenn zur Alaunfabrikation ein magnesiahaltiger Alaunschiefer angewendet wird, so findet sich in der Mutterlauge gewöhnlich so viel an Magnesiasalzen, dass deren Abscheidung lohnend ist, dies ist z. B. der Fall auf dem Alaunwerke Klein-Umstand bei Essen und zu Garphyttan in Schweden, ebenso auch

in Whitby (Yorkshire); der grösste Theil des Bittersalzes (Epsomsalz), welches in England in erstaunlicher Menge consumirt wird, wurde früher aus der Mutterlauge der Alaunwerke gewonnen. Seitdem aber das Bittersalz vortheilhaft aus Magnesit und Schwefelsäure dargestellt oder aus den Mutterlaugen der Seesalinen und aus dem Stassfurter Kieserit gewonnen wird, hat obige Verwendungsart der Mutterlauge aufgehört.

5) Das Alaunmehl wird gewaschen, um es von der anhängenden Mutterlauge zu befreien. Zu dem Ende bringt man das Mehl, nachdem die Mutterlauge beseitigt, auf die Waschbank oder Pritsche, eine neben dem Schüttelkasten befindliche, aus etwa 4 Fuss breiten Bohlen gefertigte geneigte Ebene, die mit der Horizontalen einen Winkel von 15° bildet. Unter der Waschbank befindet sich ein Sumpf, zur Aufnahme des abfliessenden Wassers bestimmt. Hier wird nun das Alaunmehl mit einem Strahl kalten Wassers gewaschen. Das Waschwasser wird mit neuer Alaunlauge versotten. Das Alaunmehl wird entweder auf Horden getrocknet und unter der Bezeichnung pulverisirter Alaun in den Handel gebracht, oder 6) durch Umkrystallisiren (Wachsmachen, Raffiniren) in die Form von grösseren Krystallen gebracht. Zu diesem Zwecke löst man das Alaunmehl in 40 Proc. seines Gewichtes siedendem Wasser in hölzernen, mit Bleiblech ausgefütterten Bottichen (Wachspfannen) und leitet die heisse Lösung in die Krystallisir- oder Wachsfässer, gewöhnliche, aus Dauben gefertigte Fässer, von denen jedes etwa 250 Liter fasst. Die Krystallisation des Alaun in denselben erfolgt sehr bald und ist je nach der Temperatur der Luft in 8—10 Tagen beendigt. Nach beendigter Krystallisation findet sich nur in der Mitte des Bottichs noch eine geringe Menge flüssiger Lauge, während der ganze übrige Raum mit Krystallen angefüllt ist. Durch Einbringen von Rohrstäben in die Lösung wird die Krystallisation befördert. Die Mutterlauge wird durch Abzapfen oder durch Umstürzen des Fasses getrennt. Um beim Transport des Alauns die Holzfracht zu sparen, bringt man die zusammenhängende Alaunkrystallisation (das Umgut), nachdem die unreinen Krystalle am Boden (das Bodengut) durch Absägen entfernt wurden, mit festgekeilten Holzreifen umgeben, in den Handel. — Zweckmässiger als mit heissem Wasser geschieht das Auflösen des Alauns mit Wasserdämpfen. In Valmünster z. B. besteht der zum Auflösen angewendete Apparat aus einen mit Bleiblech ausgefütterten Bottiche, an dessen oberem Theile ein grosser Bleitrichter angebracht ist, dessen Seitenwände siebähnlich durchlöchert sind. Das Alaunmehl wird in den Trichter gebracht. In den oberen Theil des Bottichs führt ein Kupferrohr Wasserdampf zu. Sehr bald tropft die Alaunlösung bei einer Temperatur von 100° auf den Boden des Bottichs. Der Trichter wird in dem Maasse, als der Alaun durch den Dampf aufgelöst wird, gefüllt erhalten. Die erhaltene Alaunlösung von 1,485 bis 1,515 spec. Gew. wird von Zeit zu Zeit in die Krystal-

lisirfässer gebracht. 1400 Kilogr. solcher Lauge geben 1165 Kilogr. krystallisirtes Alaun.

Auf den Alaunwerken von Hurlet bei Glasgow fällt die Abscheidung des Alaunmehls weg; hier versetzt man die bis zur gehörigen Concentration abgedampfte rohe und geklärte Rohlauge mit Chlorkalium oder schwefelsaurem Ammoniak und lässt krystallisiren. Nach etwa einer Woche haben sich braune Krystalle (a) ausgeschieden; die davon getrennte Flüssigkeit giebt reinere Krystalle (b) und eben solche werden auch erhalten durch Umkrystallisiren der Krystalle (a) aus der Mutterlauge von den Krystallen (b). Letztere werden nochmals umkrystallisirt und geben verkäuflichen Alaun (c). Wilson fand in verschiedenen Krystallisationen:

	(a)	(b)	(c)
Schwefelsäure	34,33	36,08	35,57
Thonerde	6,44	9,60	11,40
Eisenoxyd	4,52	0,88	Spur
Kali	2,33	0,73	0,83
Ammoniak	2,81	3,83	3,42
Wasser	49,31	48,88	48,78

3 Th. Alaunschiefer geben dort 1 Th. verkäuflichen Alaun. Von dem Alaunschiefer von St. Nicolas zu Ampsin bei Lüttich braucht man 4,671,000 Kilogr. Alaunschiefer, um 100,000 Kilogr. Alaun zu erzeugen (die Gesammtproduktion beträgt nach Chandelon daselbst 1,194,000 Kilogr.), so dass man aus dem verwitterten Schiefer nur 3 und aus dem rohen gar nur 2 Proc. gewinnt, seitdem man aber schweflige Säure (durch Rösten der Zinkblende erhalten) zum Aufschliessen der Alaunschiefer verwendet, gewinnt man 12 Proc. Alaun, zu Valmünster (im Moseldepartement) erhält man 23 Proc. Nach Ph. Grouvelle verarbeitete man im Jahre 1866 daselbst täglich 10,000 Liter Lauge zu 25° B., welche beiläufig 1000 Kilogr. Alaun und eben so viel Eisenvitriol gaben. Auf 650 Kubikklafter oder 4800 Kubikmeter Alaunschiefer braucht man in Valmünster 50,000 Kilogr. schwefelsaures Kali und 6—700,000 Kilogr. Steinkohlen und erzielt damit 200,000 Kilogr. Alaun und eine gleiche Quantität Eisenvitriol, so dass der Alaunschiefer, den Kubikmeter zu 1800 Kilogr. gerechnet, wie oben erwähnt, 23 Proc. Alaun abwarf.

§. 165.

Alaun aus Thon und Schwefelsäure.

Dritte Gruppe. Die Darstellung des Alauns aus solchen Materialien, welche nur Thonerde enthalten und denen mithin Schwefelsäure und Alkali zugesetzt werden muss, hat gegenwärtig einen früher nicht geahnten Aufschwung genommen. Die Materialien, die hierzu Anwendung finden, sind α) der Thon und gewisse Thonschiefer; β) der Kryolith und γ) der Bauxit.

α) Darstellung des Alauns mittelst Thon und Schwefelsäure (fabrication d'alun de toutes pièces). Grosse Mengen von Alaun stellt man heutzutage in den chemischen Fabriken mit Hülfe von Thon und Schwefelsäure dar. Der Thon in seiner reinsten Gestalt ist Thonerdesilicat von der Formel $SiO_3, Al_2O_3 + 2HO$, entsprechend

Kieselerde	57,14
Thonerde	31,72
Wasser	11,14
	100,00

Diejenige Sorte nun, die in den Alaunfabriken Anwendung findet, enthält ausserdem noch freie Kieselerde, Eisenoxyd, Kalk und andere Körper in grösserer oder geringerer Menge. Wo es die Verhältnisse erlauben, sucht man einen möglichst eisenfreien Thon aus, welcher sich weiss brennt und neben einem grössern Gehalt von Thonerde nur wenig Kalk enthält, weil letzterer in Folge der Bildung von Gyps einen Verlust von Schwefelsäure nach sich zieht. In Frankreich hat man es hier und da vortheilhaft gefunden, den Thon vor seiner Behandlung mit Schwefelsäure von dem Kalk und dem Eisenoxydul durch Digestion mit Salzsäure zu befreien. In der chemischen Fabrik von Fikentscher in Zwickau (gegenwärtig unter Mensing's Leitung) besteht der zur Alaungewinnung angewendete Thon aus

Thonerde	27,0
Kieselerde	66,0
Eisenoxyd	3,0
Kali	2,0
Kalk, Magnesia	0,8
Wasser	1,2
	100,0

Der Thon wird zunächst bei Luftzutritt geglüht, theils um das Eisen, das zum Theil in Form von kohlensaurem Eisenoxydul vorhanden ist, in Eisenoxyd überzuführen, das im geglühten Zustande sich in der Schwefelsäure nicht löst, theils aber auch, um das Wasser daraus zu entfernen und dadurch die Säure in Thonerde löslicher zu machen. Durch die Entfernung des Wassers wird nämlich der Thon porös und erlangt die Eigenschaft, die Schwefelsäure durch Capillarität aufzunehmen. Beim Ausglühen, welches am besten in einem Flammenofen vorgenommen wird, hat man darauf zu sehen, dass die Temperatur die beginnende Rothgluth nicht übersteigt, weil ausserdem die Thonerde in die in Schwefelsäure schwerer lösliche Modifikation übergehen würde. Der geglühte Thon wird gemahlen, gesiebt und dann, am besten in gemauerten Pfannen, deren Boden aus Sandsteinplatten gebildet ist und welche ein niedriges Backsteingewölbe überdeckt, mit Schwefelsäure von 50° B. (= 1,52 spec. Gewicht), am besten Kammersäure, auf das Innigste gemischt. Zur Beförderung der Auflösung wird das Gemisch

durch die aus dem Glühofen abziehenden Gase, welche man unter dem Gewölbe durchstreichen lässt, erhitzt und von Zeit zu Zeit umgerührt. Anstatt der gemauerten Pfannen wendet man auch grosse hölzerne, mit Bleiblech ausgefütterte Kasten an, in welchen man die Schwefelsäure auf den Thon einwirken lässt; nach etwa 24 Stunden bringt man die Masse in bleierne Pfannen, in welchen man sie noch einige Stunden der Einwirkung der von anderen Feuerungen abziehenden Gase aussetzt. Das Quantum der anzuwendenden Schwefelsäure ist abhängig von der Zusammensetzung des Thones und von der Concentration der Schwefelsäure. Nach etwa 24—36 Stunden ist die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Thonerde beendigt und die Auslaugung mit Wasser kann beginnen. Man erkennt die Beendigung der Einwirkung daran, dass metallisches Zink und Eisen mit einer Lösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde nur sehr langsam und erst nach längerer Zeit Wasserstoffgas entwickeln, während die Wasserstoffentwickelung plötzlich und ziemlich stürmisch beginnt, sobald neben der schwefelsauren Thonerde noch freie Schwefelsäure vorhanden ist. Man hat daher bei der Probe nur nöthig, von der zu prüfenden Lösung von schwefelsaurer Thonerde etwas abzufiltriren und in das Filtrat einen Zinkblechstreifen zu bringen. Auch das unterschwefligsaure Natron lässt sich hierzu verwenden, dessen Lösung durch neutrale schwefelsaure Thonerde nicht gefällt wird, während freie Schwefelsäure das unterschwefligsaure Natron unter Bildung von Schwefelmilch und Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Zum Zwecke des Auslaugens bringt man die Masse in hölzerne, mit Bleiblech überkleidete Laugekästen, verdünnt sie mit Wasser bis zur dünnen Breiconsistenz und zapft, nachdem die Lauge durch Decantiren geklärt ist, die Flüssigkeit ab, welche 1,106 bis 1,14 spec. Gewicht (= 14 bis 18° B.) hat und sofort abgedampft wird. Die durch wiederholtes Auslaugen der Masse erhaltene Flüssigkeit dient anstatt des Wassers zum Anrühren neuer Portionen Masse. In einigen Alaunfabriken fertigt man die Auslaugekästen nur aus Tannenholz und lässt die Bleiplatten weg, da die Erfahrung gelehrt hat, dass das Tannenholz allein äusserst dauerhaft ist.

In der oben erwähnten Zwickauer Fabrik trägt man den schwach geglühten und pulverisirten Thon (100 Th.) in Schwefelsäure (150 Th.) von 50° B. (= 1,5 spec. Gewicht) ein, welche vorher in einer Bleipfanne, wie sie zur Concentration der Schwefelsäure in der gedachten Fabrik Anwendung findet, bis nahe zum Sieden erhitzt worden ist. Die Masse schäumt auf und verdichtet sich. Man lässt sie in eisernen Kästen mit beweglichen Wänden erstarren. Nach etwa zwölf Stunden, nach welcher Zeit die Masse steinhart geworden ist, bringt man sie in grobe Stücke zerschlagen in Bleikörbe, in Bleibottichen hängend, welche durch Dampf erhitzt werden. Die hierbei erhaltene Lauge von 1,24 spec. Gewicht wird nach dem Klären mit der erforderlichen Menge von

zweifach-schwefelsaurem Kali versetzt, welcher als Nebenprodukt der Weinsäuregewinnung auftritt, und dann die Mischung in bleiernen Pfannen der Krystallisation überlassen. Der so gewonnene Rohalaun wird mit Wasser gewaschen und die erhaltene Lösung in einer flachen Bleipfanne gerührt, wodurch man Alaunmehl erhält, welches mit Wasser abgespült und getrocknet wird. Dieses Alaunmehl wird ohne weiteres in den sächsischen Färbereien und Zeugdruckereien verwendet.

Das oben erwähnte steinharte Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure auf Thon kommt in fein gemahlenem Zustande in den Handel und findet in England und Frankreich unter dem Namen *alum-cake* oder tourteaux d'alun zur Fabrikation von geringeren Papiersorten Anwendung. Es enthält 13 — 17 Proc. Thonerde [1]).

Calvert fand in dem *alum-cake:*

Thonerde	13,38	17,60
Kieselerde	21,91	19,47
Schwefelsäure	31,53	41,93
Eisenoxyd	0,13	0,48
Wasser und Unreinigkeiten	33,04	20,52
	100,00	100,00

In England bedient man sich als Thonerdemineral des Thonschiefers, der nach dem Brennen mit Schwefelsäure behandelt wird. Dieses Verfahren rührt von Spence her, der im Jahre 1845 ein Patent darauf nahm. Seit 1847 wird es im Grossen ausgebeutet. Die Wichtigkeit desselben erhellt aus dem Factum, dass während man früher 60 Tonnen Alaunschiefer von Yorkschiefer zur Erzeugung von 1 Tonne Grauwacken nöthig hatte, gegenwärtig $^3/_4$ Tonne Schiefer hierzu ausreichen. Die Ausführung der Methode ist folgende [2]): Man verwendet den Grauwackenschiefer aus dem Kohlengebirge von Süd-Lancashire, dessen schwarze Farbe von beigemengter organischer Substanz herrührt. Dieser Schiefer wird der Haufenröstung unterworfen, wobei aber die Temperatur kaum bis zur Rothglühhitze sich steigern darf, da durch eine hohe Temperatur der Thon zusammensintern und in der Schwefelsäure fast unlöslich werden würde. Nach beendigter Röstung, was nach etwa 10 Tagen der Fall ist, ist die Masse weich, porös und blassziegelroth. Sie wird in grossen bedeckten Bottichen, von denen ein jeder 20 Tonnen fasst, 36 — 48 Stunden lang mit Schwefelsäure von 1,35 spec. Gew. (= 38° B.) bei einer Temperatur von 110° digerirt. Die Schwefelsäure ist, nebenbei bemerkt, durch Rösten von spanischen

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 67 u. Moniteur scientif. 1864 p. 393.

2) On the recent progress and pressent condition of manufacturing chemistry in the South-Lancashire District, by Drs. Schunck, Smith and Roscoe, London 1862 p. 118.

Kupferkiesen [1]) erhalten. Die Ueberführung der Lösung der schwefelsauren Thonerde, welche freie Säure enthält, geschieht auf die Weise, dass man die freie Säure durch Ammoniak (aus dem Condensationswasser der Gasfabriken) neutralisirt, unter Umrühren Alaunmehl bildet, welches durch Umkrystallisiren in Blockalaun übergeführt wird. Dieser Alaun zeigt mitunter eine violette Färbung, die man einer metallischen Beimengung zuschreiben könnte, sie ist indess organischer Natur und rührt wahrscheinlich von der Gegenwart einer kleinen Menge Anilin oder einer ähnlichen Theerbase in dem Ammoniakwasser her, welche während des Alaunbildungsprocesses in Farbstoff überging. Die Fabrik von Spence in Manchester producirt auf diese Weise wöchentlich über 2000 Ctr. Alaun. Man kann annehmen, dass die Hälfte von allem Alaun, den England producirt (d. i. 300 Tonnen oder 6000 Ctr. per Woche), nach dem von Spence herrührenden Verfahren gewonnen wird. Das in der Provinz Lüttich übliche Verfahren der Alaunfabrikation aus Alaunschiefer mittelst schwefliger Säure, die beim Rösten von Zinkblende gewonnen wird [2]), kommt im Grunde auch auf obiges Verfahren hinaus. Dasselbe gilt von einem früher auf der Sternhütte zu Linz am Rhein befolgten Verfahren, nach welchem man die schweflige Säure (aus Zinkblende) auf arme Kupfererze, die im Thonschiefer vorkommen, in besonders dazu eingerichteten Behältern auf einem Rost aus Basaltsäulen mit magerer Steinkohle gemischt, einwirken liess. Beim Auslaugen erhielt man schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaure Thonerde, welche letztere, nach dem Abscheiden der beiden erstern Salze, auf Alaun verarbeitet wurde. Beiläufig sei erwähnt, dass Herapath [3]) auf die Verwendbarkeit der Asche der sogenannten Bogheadkohle, welche als Brennmaterial und zur Bereitung von Leuchtgas vielfach benutzt wird, aufmerksam gemacht hat; es fanden sich in der Asche dieser Kohle gegen 30 Proc. in Säuren lösliche Thonerde neben nur geringen Mengen von Eisenoxyd.

§. 166.

Alaun aus Kryolith.

β) Darstellung des Alauns aus Kryolith. Der Kryolith (vergl. Seite 292), der in ausserordentlich grosser Menge im Arksutfjord in Westgrönland sich findet, hat die Formel Al_2Fl_3, $3NaFl$, welcher in 100 Theilen entspricht

1) Vergl. H. Fleck's Schilderung der Alaunfabrik von P. Spence in Manchester (Dingl. polyt. Journ. CLXVI p. 360).

2) Vergl. Chandelon's Beschreibung der belgischen Alaunfabrikation im Moniteur scientif. 1864 p. 271.

3) Chemical Gazette 1853 p. 169.

Aluminium	13,0
Natrium	32,5
Fluor	54,5

Es ist zu erwähnen, dass mit dem Kryolith von dieser Zusammensetzung zwei andere Mineralien von analoger Zusammensetzung, nämlich der Nipholith Al_2Fl_3, 2 NaFl und der Chiolith $2Al_2Fl_3$, 3 NaFl, und ausserdem eine calciumhaltige Varietät, der Pachnolith Al_2Fl_3, $3 \left.\begin{matrix}Ca\\Na\end{matrix}\right\} Fl + 2HO$ vorkommen, welcher letzterer nur 12,38 Proc. Aluminium enthält (A. Knop[1])). Der Kryolith, so wie er verarbeitet wird, enthält 90—95 Proc. wirklichen Kryolith und 5—10 Proc. Spatheisenstein, Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Flussspath und Quarz. Bis zum Jahre 1849 war der Kryolith nur in den Mineraliensammlungen als ein ziemlich seltenes Mineral anzutreffen. Seit dieser Zeit aber beschäftigte sich J. Thomsen in Kopenhagen mit dem Studium des Kryoliths in technischer Hinsicht und entdeckte sehr bald die technisch so wichtige Zersetzbarkeit des Kryoliths durch Kalk. Seinen Bemühungen, das Mineral in genügender Menge zu beziehen, stellten sich anfangs grosse Schwierigkeiten entgegen, denn der grönländische Handel ist monopolisirt und das Land selbst für Privatunternehmer nicht zugänglich. Einige Hundert Tonnen Kryolith, welche er nach und nach von Grönland herbeischaffte, wurden grösstentheils für Versuche im Grossen verwendet, der Rest aber unter dem Namen Mineralsoda an Seifensieder verkauft, daher stammt auch die kleine Partie, welche im Jahre 1855 zu seinem Bekanntwerden beitrug und H. Rose[2]) zur Anwendung des Kryoliths zur Aluminiumfabrikation veranlasste. Erst im Jahre 1856 erhielt Thomsen von der dänischen Regierung das Privilegium zur selbständigen Bearbeitung der Kryolithlager in Grönland, ein Privilegium, welches 1862 wieder für eine Reihe von Jahren erneuert wurde. 1857 wurde die erste kleine Fabrik zur Verarbeitung des Kryoliths bei Kopenhagen und 1858 die erste grosse Fabrik zu Oeresund bei Kopenhagen angelegt. 1861 wurde eine Fabrik in Harburg errichtet, welcher später solche in Mannheim, Prag, auf der Silesia bei Saarau in Schlesien etc. folgten. Der Kryolith, welcher gegenwärtig verarbeitet wird, mag sich auf 350,000 Ctr. jährlich belaufen.

Die Abscheidung der Thonerde und des Natrons aus dem Kryolith und deren Nutzbarmachung kann auf folgende Weise geschehen:

1) durch kohlensauren Kalk auf trocknem Wege

1) Annal. der Chemie u. Pharm. CXXVII p. 61; Jahresbericht 1863 p. 345. Eine Varietät davon ist der Arksutit, vergl. Jahresbericht 1867 p. 268.

2) Journ. f. prakt. Chemie LXVI p. 171; Dingl. polyt. Journ. CXXXVII p. 363.

nach Thomsen's Verfahren [1]. Man erhitzt zu dem Ende ein Gemenge von 1 Aequiv. Kryolith mit 6 Aequiv. kohlensaurem Kalk. Unter Entweichen der Kohlensäure bildet sich im Wasser lösliches Natronaluminat und unlösliches Fluorcalcium:

Kryolith	= 238	geben	Natronaluminat	= 172
Kohlensaurer Kalk	= 300		Fluorcalcium	= 234
			Kohlensäure	= 132
	538			538

100 Th. Kryolith brauchen demnach gegen 127 Th. kohlensauren Kalk. Die Bearbeitung geschieht in Harburg in folgender Weise: Nachdem der Kryolith gröblich zerschlagen, wobei die gröbsten Verunreinigungen ausgehalten werden, wird er unter Kollersteinen, die auf eisernen Platten laufen, fein gemahlen und dann gesiebt. Es ist indessen kaum nöthig, ihn staubfein darzustellen, da der Kryolith leicht schmilzt, wodurch die Zersetzung wesentlich erleichtert wird. In ähnlicher Weise wird auch der Kalkstein oder die Kreide gemahlen. Man wendet gewöhnlich etwas mehr Kreide an, als die Theorie erfordert, um die Masse weniger leicht schmelzbar zu machen und porös zu erhalten. Die Zersetzung des Kryoliths durch den Kalkstein tritt schon weit unter der Glühhitze ein, wenn die Bestandtheile sehr fein gepulvert sind, wird jedoch erst vollständig, wenn die Temperatur die Rothglühhitze erreicht. Da aber die Mischung bei einer Temperatur, die nur wenig höher liegt, schon zu schmelzen anfängt, so ist es für den nachfolgenden Auslaugeprocess von Wichtigkeit, dass die Masse nicht bis zum Schmelzen erwärmt wird. Zur Beförderung der Zerlegung ist von H. Schwarz vorgeschlagen worden, der Mischung eine gewisse Menge Kokspulver zuzusetzen. Die aus der Kreide ausgetriebene Kohlensäure sowie die aus dem Brennmaterial sich bildende, sind vollständig hinreichend, um das entstandene Natronaluminat einer früheren Operation in kohlensaures Natron und in Thonerde umzuwandeln. Der zur Zersetzung dienende Ofen ist ein Flammenofen, welcher, um möglichst reine Gase zu erhalten, mit Koks statt mit Steinkohlen gefeuert wird. Die Mischung wird zunächst in eine hintere Abtheilung des Ofens, die etwas höher liegt, gebracht, um dort abgetrocknet und vorgewärmt zu werden, hierauf in die vordere Abtheilung geschafft und, nachdem sie, um das Verstäuben zu verhüten, etwas gefrittet, tüchtig umgerührt, damit alle Theile zersetzt werden. Die geglühte Mischung, die Asche, wird noch glühend auf ein unterhalb der Arbeitsthüre liegendes Sieb oder Gitter herausgezogen, auf welchem die Klumpen, die noch unzersetzte Theile enthalten, liegen bleiben. Diese Klumpen werden gemahlen und mit frischer Substanz gemischt in den Ofen zurückgebracht. Die durch das Gitter gefallene

1) Dingl. polyt. Journ. CLXIV p. 283; CLXVII p. 199 u. 339; Jahresbericht 1862 p. 235 u. 292; 1863 p. 339.

Masse gelangt noch heiss in die Auslaugekästen — längliche Kästen von Kesselblech, von oben nach unten steil trichterförmig zulaufend und einige Zoll über der tiefsten Stelle mit einem fein durchlöcherten Doppelboden versehen. In dem durch letzteren gebildeten Raum sammelt sich die Lauge von Thonerde-Natron und läuft durch ein Rohr in untergestellte flache Blechkästen ab, aus denen sie durch eine Pumpe in die Absorptionsgefässe gelangt. Die zuletzt erhaltenen sehr verdünnten Laugen werden zum Auslaugen von frischer Substanz verwendet. Auf dem Filter bleibt eine röthlich gefärbte Masse zurück, die aus Fluorcalcium mit kleinen Mengen von Eisenoxyd, Kalk, unzersetztem Kryolith und Thonerdenatron besteht. Eine zweckmässige Verwendung dieser Rückstände ist bis jetzt noch nicht ermittelt worden. Die abgelaufene Lauge ist schwach bräunlich gefärbt, stark alkalisch und vollkommen eisenfrei. Behufs ihrer Zersetzung gelangt sie in grosse Dampfkessel, welche mit Rührvorrichtungen versehen sind; im vordern Theile haben sie eine Scheidewand, die etwas über die Mittellinie in den Kessel hineinreicht. In den dadurch gebildeten Raum ragen drei Röhren hinein, welche dem Apparat die zur Zerlegung erforderliche Kohlensäure zuführen. Zu dem Ende werden die Verbrennungsgase aus dem Flammenofen durch einen Ventilator angesaugt und durch diese Röhren in den Kessel gepresst. Die Zerlegung des Thonerde-Natrons geschieht rasch und vollständig. Das Gemisch von Thonerdehydrat und kohlensaurer Natronlösung gelangt in grosse Blechbehälter, in denen man die Thonerde sich absetzen lässt; die darüber stehende klare Lauge wird auf Soda oder auf Aetznatron verarbeitet. Die Thonerde wird durch wiederholtes Auswaschen möglichst gut von dem Natron befreit, trotz alledem behält sie einen Gehalt von etwa 6 Proc. kohlensauren Natrons bei. Sie wird in einem mit Bleiblech ausgefütterten Holzbottich mit Schwefelsäure von 50° B. bei einer Temperatur von 80—90° gelöst und die concentrirte und neutrale Lösung auf schwefelsaure Thonerde oder auf Alaun verarbeitet. 1 Aeq. Kryolith (238) liefert 1 Aeq. Thonerde (78,8) oder 100 Th. Kryolith 33 Th. Thonerde, welche 90 Th. englischer Schwefelsäure zur Neutralisation erfordern. 100 Th. Kryolith können somit liefern

305 Th. Kalialaun
291 „ Ammoniakalaun.

2) Die Zerlegung des Kryoliths durch Aetzkalk auf nassem Wege, von Thomsen und von Tissier[1]) empfohlen und von Sauerwein[2]) gründlich studirt, empfiehlt sich durch Einfachheit. Kocht man den fein gepulverten Kryolith mit frisch bereiteter Kalkmilch

1) Dingl. polyt. Journ. CXLI p. 449; Jahresbericht 1857 p. 395.

2) Dingl. polyt. Journ. CLXV p. 493; Polyt. Centralbl. 1862 p. 1488; Jahresbericht 1862 p. 297.

im Verhältnisse von 1 Aeq. Kryolith und 6 Aeq. gebranntem Kalk, d. i. 238 Th. Kryolith und 168 Th. Aetzkalk oder einfacher 3 Th. von ersterem und 2 Th. des letzteren, so erhält man unlösliches Fluorcalcium und Natronaluminat ($Al_2Fl_3, 3\,NaFl + 6\,CaO = 6\,CaFl + Al_2O_3, 3\,NaO$). Diese Umwandelung geht sehr leicht vor sich. Nachdem das Fluorcalcium sich abgesetzt hat, decantirt man die klare Lauge, wäscht den Rückstand einige Mal aus, giebt die ersten Waschwässer zur Hauptlauge und benutzt die letzten Laugen statt Wasser bei einer nächsten Operation. Zur Abscheidung der Thonerde kocht man die Lauge mit höchst fein gepulvertem überschüssigen Kryolith unter stetem Umrühren, wobei die Zersetzung nach folgendem Paradigma vor sich geht:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Natronaluminat } Al_2O_3, 3\,NaO \\ \text{Kryolith } Al_2Fl_3, 3\,NaFl\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{Thonerde } 2\,Al_2O_3 \\ \text{Fluornatrium } 6\,NaFl\end{array}\right.$$

Diese Arbeit erfordert mehr Aufmerksamkeit als die Zersetzung des Kryoliths mittelst Kalk. Da die ausgeschiedene fein zertheilte Thonerde den Kryolith zu umhüllen strebt, so muss letzterer im Ueberschuss angewendet und ununterbrochen gerührt werden. Die vollständige Umwandelung hat stattgefunden, wenn sich in der Lösung kein Aetznatron mehr findet, dessen Vorhandensein bei Zusatz von Salmiaklösung zu einer filtrirten Probe an dem entstehenden Thonerdeniederschlage beim Erhitzen sich kund giebt. Ist dies nicht mehr der Fall, so lässt man die Lauge sich klären, zieht die klare Lösung des Fluornatriums ab, wäscht die rücktändige Thonerde aus und löst sie dann in Schwefelsäure, wobei der überschüssig zugesetzte Kryolith ungelöst zurückbleibt. Das Fluornatrium wird mit gelöschtem Kalk behandelt und dadurch in Aetznatron und Fluorcalcium übergeführt. — Anstatt des Aetzkalkes kann man zum Zersetzen des Kryoliths auch Barythydrat anwenden, welcher nach Versuchen von Wagner beim Kochen mit Leichtigkeit den Kryolith zersetzt, wobei sich unlösliches Fluorbarium bildet, welches zur Darstellung der technisch so wichtigen Kieselfluorwasserstoffsäure und nebenbei zur Ueberführung des Baryts in Barytweiss Verwendung finden kann.

3) Die Zerlegung des Kryoliths durch Schwefelsäure. In der Fabrik von Weber in Kopenhagen gewinnt man nach dem Vorschlage von Persoz[1]) durch Zersetzen von Kryolith mit Schwefelsäure schwefelsaures Natron, welches nach Leblanc's Verfahren in Soda übergeführt wird, und als Nebenprodukt eisenfreie schwefelsaure Thonerde und Fluorwasserstoffsäure, welche letztere vielfacher Anwendung fähig ist. Der Kryolith erfordert zu seiner Zersetzung auf 1 Aeq. (238 Th.) 6 Aeq. (oder 321 Th.) englischer Schwefelsäure:

1) Annal. de chim. et de phys. 1859 Mai p. 102; Jahresbericht 1859 p. 212.

Kryolith $Al_2Fl_3, 3\,NaFl$ Schwefelsäure $6\,SO_3, HO$	geben	Schwefelsaure Thonerde $Al_2O_3, 3\,SO_3$ Schwefelsaures Natron $3\,NaO, SO_3$ Fluorwasserstoffsäure $6\,HFl$.

Man erhitzt den Kryolith mit seinem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in Platingefässen, bis die überschüssige Schwefelsäure grösstentheils abdestillirt ist; als Destillat erhält man Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure, welche letztere durch nochmaliges Destilliren von der Schwefelsäure getrennt werden kann. Als Rückstand bleibt eine poröse Masse, welche aus zweifach-schwefelsaurem Natron und wasserfreier schwefelsaurer Thonerde besteht. Man behandelt die Masse mit kaltem Wasser, um das Natronsalz zum grössten Theile auszuziehen, vertheilt sodann die wasserfreie schwefelsaure Thonerde in Wasser und lässt die Mischung so lange kochen, bis die schwefelsaure Thonerde sich mit dem Wasser verbunden und aufgelöst hat. Die Lösung der schwefelsauren Thonerde wandelt man durch Zusatz von schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak in eisenfreien Alaun um. Das zweifach-schwefelsaure Natron wird zur Trockne verdampft und die trockene Masse in Retorten destillirt, wobei rauchende Schwefelsäure übergeht und Glaubersalz zurückbleibt.

Eine recht praktische Methode der Aufschliessung des Kryoliths ist noch immer nicht gefunden, bei der Anwendung von Kalk bleibt alles Fluor als werthloses Fluorcalcium zurück; bei der Benutzung von Schwefelsäure dagegen wird das werthvolle Natrium des Kryoliths in Glaubersalz übergeführt, in eine Verbindung, die nur durch complicirte Processe in Soda, also in den Körper übergeht, welcher nach dem Kalkverfahren sofort zum Vorschein kommt. Die beim Aufschliessen des Kryoliths durch Schwefelsäure sich bildende Fluorwasserstoffsäure ist unter Umständen auch ein lästiges Produkt. Die von Wagner[1]) jüngst ausgesprochene Meinung, man solle darauf sehen, dass der Fluor sich als Fluorsilicium entwickele, welches auf Kieselflusssäure und Kieselgallerte verarbeitet werden könne, verdient daher unbedingt die Beachtung der technischen Chemiker.

§. 167.

Alaun aus Bauxit.

γ) Darstellung des Alauns mittelst Bauxit und Schwefelsäure. In den beiden französischen Departements des Bouches du Rhône und du Var, in einer geraden Linie zwischen Tarascon und Toulon, aber auch in Calabrien und am Senegal, endlich zu Feistritz in Oberkrain[2]) finden sich grosse Mengen eines eisenhaltigen Diaspors,

1) Jahresbericht 1863 p. 345; 1867 p. 221.
2) Jahresbericht 1866 p. 252.

welcher, weil er zuerst in der Commune Baux gefunden wurde, mit dem Namen Bauxit (Wocheinit) bezeichnet worden ist. Er enthält nach Deville in 100 Theilen

Thonerde	60
Eisenoxyd	25
Kieselerde	3
Wasser	12
	100

Behufs der Alaunfabrikation schliesst man das Mineral mit Aetznatron oder mit kohlensaurem Natron auf. Im erstern Falle wird nach Morin's [1]) Mittheilung das Mineral mit Natronlauge erhitzt, wodurch sich unter Abscheidung von Eisenoxyd Natronaluminat bildet. Im zweiten Falle wird eine Mischung von Bauxit mit calcinirter Soda in einem Flammenofen einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Sobald eine herausgenommene Probe mit Säure übergossen nicht mehr aufbraust, ist alles kohlensaure Natron zersetzt. Das Auslaugen geschieht auf einem Filter, unter welchem durch Wasserdampf und Condensation ein luftverdünnter Raum erzeugt wird. Die erhaltene Lösung von Natronaluminat wird, wie es beim Kryolith beschrieben, in Alaun und Soda oder Aetznatron übergeführt. Wie es scheint, kann zum Aufschliessen des Bauxits anstatt des kohlensauren Natrons auch Glaubersalz gemengt mit Kohle benutzt werden.

Nicht zu verwechseln mit dem nach der eben beschriebenen Methode dargestellten Alaun ist der Alumin-Alaun (alumine-alun, *alumina-alum* [2])), eine neue Art Alaun, die man seit einigen Jahren in Frankreich durch Behandeln von Alunit vom Mont d'or (Departement de la Nièvre) mit Schwefelsäure darstellt. 100 Kilogr. gaben nach dem alten Verfahren etwa 50 Kilogr. Alaun, nach der neuen Methode dagegen geben sie 200 bis 220 Kilogr. eines Gemenges von Kalialaun mit schwefelsaurer Thonerde, welches namentlich in der Papierfabrikation in grosser Menge an Stelle des Alauns und der schwefelsauren Thonerde Anwendung findet.

§. 168.

Vierte Gruppe. Die Darstellung des Alauns aus jenen Materialien, welche, wie der Feldspath und die feldspathhaltigen Gesteine (vergl. Seite 19), Thonerde und Kali enthalten und denen mithin nur Schwefelsäure zugesetzt werden muss, ist für die Alaunindustrie vor der Hand von keiner Bedeutung und sei daher nur kurz erwähnt. C. Sprengel [3]) stellte im Jahre 1830 eine Reihe von Versuchen an,

1) Jahresbericht 1862 p. 308.

2) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 67 (auch Monit. scientif. 1864 p. 393).

3) Journ. f. techn. u. ökon. Chemie VIII p. 220.

um aus dem Feldspath Alaun zu erhalten. Die Gesteine wurden in ein feines Pulver verwandelt, das Pulver wurde geschlämmt, das Geschlämmte mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Consistenz eines dünnen Breies vermischt und das Gemisch zwei Monate lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gemenge mit vielem Wasser verdünnt, gut umgerührt und der Klärung überlassen. Die abgegossene klare Lauge wurde in flachen Gefässen der freiwilligen Verdunstung überlassen, wo dann der Alaun sich krystallinisch abschied. Turner[1]) schliesst den Feldspath durch Zusammenschmelzen mit schwefelsaurem Kali auf und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, wodurch sich eine Lösung von Wasserglas bildet und ein Silicat von Thonerde und Kali zurückbleibt, welches durch Schwefelsäure in Alaun und Kieselerde zersetzt wird. Die Auflösung des Wasserglases wird durch Filtriren über Aetzkalk in Aetzkalk und kieselsauren Kalk verwandelt. Die zweckmässigste Methode der Zersetzung des Feldspathes ist unstreitig die von Muspratt[2]) vorgeschlagene, nach welcher man den Feldspath mit Flussspath und Schwefelsäure mischt und das Gemenge bis zur mässigen Rothglühhitze erhitzt. Die Kieselsäure verflüchtigt sich als Kieselfluorwasserstoffsäure, während neben dem schwefelsauren Kalk Alaun zurückbleibt.

§. 169.

Eigenschaften des Alauns.

Der Kalialaun (Al_2O_3, $3\,SO_3 + KO$, $SO_3 + 24\,HO$) ist zusammengesetzt aus

Kali	9,95	47,2
Thonerde	10,83	51,4
Schwefelsäure	33,71	160
Wasser	45,51	216
	100,00	474,6

Er krystallisirt leicht in regulären Oktaëdern, verliert bei 60° C. $^3/_4$ seines Wassers, schmilzt bei 92° in seinem Krystallwasser, verliert, nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, unter stärkerem Aufblähen sein Wasser und geht in gebrannten Alaun (alumen ustum) über, der eine weisse, poröse, zerreibliche Masse bildet. In der Weissglühhitze zersetzt sich der Alaun in Thonerde und schwefelsaures Kali, die zurückbleiben, und in Schwefelsäure, schweflige Säure und Sauerstoff, die entweichen. Durch Glühen mit Kohle bildet der Alaun eine pyrophorische Masse. Mit Kochsalz erhitzt, entwickelt der Alaun Salzsäure. Eine concentrirte Alaunlösung bildet beim Kochen mit Chlorkalium einen

1) Dingl. polyt. Journ. LXXXIX p. 199.
2) Jahresbericht 1857 p. 124.

Absatz von unlöslichem Alaun. Die Lösung des Alauns in Wasser schmeckt süsslich zusammenziehend und reagirt sauer. In Folge dieser sauern Reaktion entwickelt eben Alaun mit Kochsalz erhitzt Salzsäure, enthält eine Lösung von Alaun, Kochsalz und Salpeter freies Chlor und löst Gold auf, zerstört concentrirte Alaunlösung die Farbe des blauen Ultramarins. Das spec. Gewicht des Kalialauns ist 1,72. 100 Th. Wasser

von	0°	lösen	3,9	Th. Kalialaun,
„	10°	„	10,2	„ „
„	20°	„	15,8	„ „
„	30°	„	22,4	„ „
„	40°	„	31,2	„ „
„	50°	„	43,9	„ „
„	60°	„	66,8	„ „
„	70°	„	90,7	„ „
„	80°	„	136,2	„ „
„	90°	„	213,4	„ „
„	100°	„	360,0	„ „

Fast jeder Alaun des Handels enthält Spuren von Eisen und zwar in Gestalt von Eisenalaun. So findet sich in

dem römischen Alaun	0,0005 Proc.
Alaun aus Lüttich (aus Alaunschiefer u. schwefliger Säure erhalten)	0,001 „
„ „ Paris (aus Thon und Schwefelsäure)	0,0008 „
„ „ England (aus Alaunschiefer und Schwefelsäure)	0,0015 „
„ „ Bornstedt (aus Alaunerde)	0,01 „
„ „ Buxweiler (aus Alaunschiefer)	0,001 „

schwefelsaures Eisenoxyd. Man befreit die Lösung des Alauns vom Eisen durch Fällen derselben mit einer Lösung von Ferrocyankalium, wodurch dasselbe als Berlinerblau niedergeschlagen wird.

Der Ammoniakalaun, von analoger Zusammensetzung wie der Kalialaun, besteht aus

Ammoniak	3,89	17
Thonerde	11,90	51,4
Schwefelsäure	36,10	160
Wasser	48,11	225
	100,00	453,4

und ist durch Krystallform und Ansehen nicht von dem Kalialaun zu unterscheiden. Wie oben bemerkt ist seine Darstellung der Art im Zunehmen begriffen, dass sehr wahrscheinlich der Ammoniakalaun mit der Zeit den Kalialaun verdrängen wird. Beim starken Erhitzen desselben bleibt Thonerde zurück. 100 Th. Wasser

von	0°	lösen	5,22	Th. Ammoniakalaun
„	10°	„	9,16	„ „
„	20°	„	13,66	„ „
„	30°	„	19,29	„ „
„	40°	„	27,27	„ „
„	50°	„	36,51	„ „
„	60°	„	51,29	„ „

von 70°	lösen	71,97	Th.	Ammoniakalaun
„ 80°	„	103,08	„	„
„ 90°	„	187,82	„	„
„ 100°	„	421,90	„	„

Der Natronalaun[1]) (doppelter Alaun), den übrigen Alaunen analog zusammengesetzt, besteht aus

Natron	6,8	31,2
Thonerde	11,2	51,4
Schwefelsäure	34,9	160
Wasser	47,1	216
	100,0	458,6

Seine Darstellung aus schwefelsaurer Thonerde und Glaubersalz ist eine höchst einfache und er würde längst an die Stelle des Kalialauns getreten sein, wenn nicht seine grosse Löslichkeit in Wasser seine Ausscheidung als Alaunmehl verhinderte. Da sich das Eisen aus ihm nicht durch Umkrystallisiren entfernen lässt, so muss man zu seiner Darstellung eisenfreie Materialien anwenden. Die Lösung der schwefelsauren Thonerde muss nach dem Klären auf eine Dichte von 30° gebracht worden sein, ehe man die bei 30° bereitete gesättigte Lösung des schwefelsauren Natrons zusetzt. Beachtenswerth ist, dass der Natronalaun seine Fähigkeit zu krystallisiren einbüsst, wenn seine Lösung gekocht wird; man muss daher die Lösungen kalt vermischen und, da sich diese Verbindung schon in 2,14 Th. Wasser bei 13° löst, die Flüssigkeit bei 60° verdampfen lassen. Auch muss, wenn das Umkrystallisiren erforderlich sein sollte, das Auflösen des Alauns bei höchstens 60° vor sich gehen. Er bildet Oktaëder wie der Kali- und Ammoniakalaun, ist leicht zerreiblich und verwittert an trockener Luft. Da der Natronalaun so einfach herzustellen ist, so unter anderm auch aus dem Thonerdenatron, welches man aus dem Kryolith (siehe Seite 482) oder durch Aufschliessen des Bauxits mit Soda oder Glaubersalz (siehe Seite 485) erhält, indem man dasselbe mit Schwefelsäure behandelt, so würde derselbe vielleicht im verwitterten Zustande sich Eingang in die Industrie verschaffen können, wenn nicht das Thonerdenatron eine bei weitem vortheilhaftere Form wäre, in der die Thonerde Anwendung finden kann. Im krystallinischen Zustande lässt sich der Natronalaun nur unbequem verwenden, weil sein partielles Verwittern den Consumenten veranlassen würde, stets vor der Anwendung eine Probe auf den zurückgebliebenen Wassergehalt anzustellen. Vor dem Ammoniakalaun würde er den Vorzug haben, dass die Darstellung der concentrirtesten Lösungen keinen Brennstoff und keine Kesselvorrichtung erheischt. Kali- und Natronalaun und Ammoniak- und Natronalaun können nicht zusammen

1) Vergl. Gentele, Dingl. polyt. Journ. CXXI p. 296; Polyt. Centralbl. 1851 p. 1453; Paussier, Polyt. Centralbl. 1851 p. 774; Birkmyre, Dingl. polyt. Journ. XCVII p. 65.

krystallisiren. Aus jeder gemischten Lösung beider Arten Alaun krystallisirt der Kali- oder Ammoniakalaun ganz rein, den Natronalaun zurücklassend. — Der sogenannte neutrale Alaun (alun saturé de sa terre), $Al_2O_3, 2\,SO_3 + KO, SO_3$ wird erhalten, indem man dem Alaun durch Zusatz von kohlensaurem Kali oder Natron Schwefelsäure entzieht bis Thonerdehydrat sich auszuscheiden beginnt oder Alaunlösung mit Thonerdehydrat digerirt. Man erhält ihn auch durch Kochen von 12 Th. Alaun mit 1 Th. gelöschtem Kalk. Die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen krystallinische Krusten. Man giebt dieser Alaunsorte zu gewissen Anwendungen in der Färberei und Zeugdruckerei vor dem gewöhnlichen Alaun den Vorzug, weil er durch keine saure Reaktion die Nüancen der Farbe zu verändern im Stande ist. Durch Kochen der Lösung dieses Alauns erhält man den unlöslichen oder basischen Alaun (alun aluminé), $3\,Al_2O_3, 3\,SO_3 + KO, SO_3 + 9\,HO$, ein in Wasser unlösliches Pulver, welches dem Alaunstein in seinem Verhalten gleicht und beim Auflösen in Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung Alaun liefert.

§. 170.

Schwefelsaure Thonerde.

Schwefelsaure Thonerde (sulfate d'alumine, *sulfate of aluminium*). Die Möglichkeit der Ersetzung des Kalis durch Ammoniak in der Alaunfabrikation zeigt zur Genüge, dass weder das schwefelsaure Kali, noch das schwefelsaure Ammoniak in den Hauptanwendungen des Alauns irgend eine Funktion zu erfüllen haben. Der wirksame Bestandtheil im Alaun ist nur die schwefelsaure Thonerde und der Grund, weshalb man schwefelsaures Alkali hinzusetzt, ist ja nur der, die Bildung einer Verbindung von genau bestimmter Zusammensetzung hervorzurufen, die in Folge der Leichtigkeit, mit der sie sich krystallinisch aus der Flüssigkeit ausscheidet, leicht eisenfrei dargestellt werden kann. Die neuen Methoden der Fabrikation des Alauns aus Thon und Schwefelsäure, aus Kryolith und Bauxit mussten daher auf die Darstellung der schwefelsauren Thonerde führen, die gegenwärtig in grosser Menge dargestellt wird und zuweilen unter dem Namen concentrirter Alaun im Handel vorkommt. Er erscheint in platten, viereckigen, zolldicken Tafeln, ist von weisser Farbe, schwach durchscheinend und lässt sich mit einem Messer wie Käse schneiden. Er löst sich leicht in Wasser, enthält immer freie Schwefelsäure und ist nie frei von Kali- oder Natronalaun. Im reinen Zustande hat er die Formel $Al_2O_3, 3\,SO_3 + 18\,HO$, wie z. B. eine Analyse von Wilson mit schwefelsaurer Thonerde von Pattinson u. Co. in Newcastle zeigt:

Thonerde	18,78
Schwefelsäure	38,27
Wasser	42,95
	100,00

Das Präparat hat jedoch nicht immer diese Zusammensetzung, so fand Varrentrapp[1]) bei der Untersuchung von Proben von schwefelsaurer Thonerde aus drei verschiedenen Alaunfabriken:

	1.	2.	3.	4.
Thonerde	15,3	12,5	15,1	13,0
Schwefelsäure	38,0	30,6	38,0	34,0

Bei Zugrundlegung obiger Formel hätten die Proben nur enthalten dürfen:

	1.	2.	3.	4.
Schwefelsäure	35,8	29,2	43,3	30,5

Der Wassergehalt variirt mitunter selbst an dem nämlichen Stück zwischen 56 und 48 Proc. Weygand[2]) fand in einem Präparat aus Schwemsal 15,57 Th. Thonerde, 38,13 Th. Schwefelsäure, 1,15 Th. Eisenoxyd, 0,62 Th. Kali, 45,79 Th. Wasser. Die schwefelsaure Thonerde, wie sie die Kryolithfabrik in Harburg in den Handel liefert, enthält gegen 5 Proc. schwefelsaures Natron. Lenssen untersuchte schwefelsaure Thonerde aus Duisburg und fand darin

Schwefelsäure	31,33	$Al_2O_3, 3\,SO_3$
Thonerde	13,33	
Schwefelsaures Kali	1,20	
Schwefelsäure	3,87	
Wasser und Spuren von Eisenoxyd	50,33	
	100,11	

Angesichts solcher Thatsachen, sagt Varrentrapp mit vielem Rechte, erscheint die Anwendung der schwefelsauren Thonerde statt Alaun, ungeachtet des billigeren Preises, wenig empfehlenswerth, da man mit einem Produkte von so verschiedenem Säure- und Wassergehalt weder beim Färben, noch beim Leimen des Papieres gleichmässige Resultate erzielt. Seit einigen Jahren jedoch, namentlich seit der Verarbeitung des Kryoliths, stellt man schwefelsaure Thonerde von ziemlicher Reinheit dar. Mehrere Sorten bei Tafelconsistenz gegossener schwefelsaurer Thonerde ergaben bei der Analyse folgende Resultate (nach H. Fleck[3])):

Schwefelsaure Thonerde	47,35	50,80	51,63
Schwefelsaures Natron	4,35	1,24	0,77
Freie Schwefelsäure	0,73	0,27	—
Wasser	47,37	47,47	46,94
	99,80	99,78	99,34

1) Dingl. polyt. Journ. CLXVI p. 443; Jahresbericht 1862 p. 311.
2) Jahresbericht 1861 p. 251.
3) Jahresbericht 1867 p. 269. (Nach den Untersuchungen von C. Giseke in Fiume — Jahresbericht 1867 p. 270 — ist höchst selten eine schwefelsaure Thonerde vollkommen frei von ungebundener Säure.)

Die schwefelsaure Thonerde wird aus Thon [1]), aus Alaunerde, aus Kryolith oder aus Bauxit dargestellt, wie oben für die Fabrikation des Alauns beschrieben. Wendet man Thon oder Alaunerde an, so muss aus der mit Wasser verdünnten Lösung von schwefelsaurer Thonerde das Eisen durch Ferrocyankalium vollständig als Berlinerblau abgeschieden werden. Aus dem Kryolith stellt man das Präparat dadurch dar, dass man die aus dem Thonerdenatron durch Kohlensäure oder durch Kryolithpulver abgeschiedene Thonerde in einen mit Bleiblech überkleideten Holzbottich, welcher bis auf 80—90 °C. erhitzte Kammerschwefelsäure enthält, einträgt, bis ein unlöslicher Rückstand bleibt. Hierauf lässt man die concentrirte Lösung sich klären und bringt die klare Lauge in kupferne Kessel, in denen sie bis zum Schmelzen der Salzmasse abgedampft wird, worauf man sie mit kupfernen Kellen ausschöpft und in kupferne flache Formen giesst, welche, wie in Harburg, die Fabrik eingeprägt enthalten. Eigenthümlich ist der Vorschlag Frankland's [2]), die schwefelsaure Thonerde dadurch zu gewinnen, dass man aus dem Alaun das schwefelsaure Alkali abscheidet. Zu dem Ende leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von Ammoniakalaun, bis die Thonerde vollständig gefällt ist, trennt den Niederschlag durch Filtriren und Auswaschen von der Flüssigkeit, löst ihn in so viel verdünnter Schwefelsäure, als zur Bildung neutraler schwefelsaurer Thonerde erforderlich ist, und dampft die Lösung ab, bis sie beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks dient zur Herstellung neuer Mengen von Alaun.

Für die Fälle in der Färberei und Zeugdruckerei, wo es auf Genauigkeit in dem Thonerdegehalt der Farben ankommt, lässt sich der Alaun durch die schwefelsaure Thonerde einstweilen nicht ersetzen. Es ist vorerst Sache der Fabrikanten, eine reine, namentlich eisenfreie schwefelsaure Thonerde in den Handel zu bringen; man würde dieselbe alsdann in Form von Lösungen anwenden können, deren Thonerdegehalt aus dem spec. Gewicht zu ermitteln wäre. Die folgende von Lenssen hergestellte Tabelle ergiebt die Quantitäten, nach denen Ammoniakalaun (γ) und chemisch reine schwefelsaure Thonerde (β) in Lösung sich ersetzen. Die Dichte der Lösung ist in Graden nach Baumé (α) angegeben:

1) Die Darstellung von schwefelsaurer Thonerde mittelst Thon und Schwefelsäure lehrt u. a. Norris, Dingl. polyt. Journ. CXLIX p. 318; Jahresbericht 1858 p. 203; Bergeat, Dingl. polyt. Journ. CL p. 394; Jahresbericht 1858 p. 205; Richardson, Polyt. Centralbl. 1861 p. 348; Jahresbericht 1862 p. 309.

2) Polyt. Centralbl. 1856 p. 630; Jahresbericht 1856 p. 117.

α.	β.	γ.	α.	β.	γ.
1.	8,64	22,87	17.	156,7	414,7
2.	17,29	45,78	18.	166,5	440,7
3.	25,95	68,67	19.	176,4	466,9
4.	33,72	89,25	20.	189,2	500,8
5.	41,51	109,87	21.	202,1	534,9
6.	49,29	130,57	22.	215,0	569,0
7.	57,08	151,09	23.	227,9	603,1
8.	67,20	177,87	24.	241,9	640,3
9.	77,50	205,1	25.	255,9	677,7
10.	86,9	230,0	26.	269,9	714,6
11.	97,2	257,2	27.	283,9	751,7
12.	107,4	284,2	28.	297,6	787,6
13.	117,3	310,5	29.	311,3	824,0
14.	127,1	336,4	30.	325,0	880,1
15.	137,0	362,6	31.	338,9	897,3
16.	146,8	388,5	32.	352,8	933,8

Es wurde oben (Seite 485 und 478) bereits hervorgehoben, dass ausser der schwefelsauren Thonerde in neuerer Zeit auch Gemenge derselben mit Alaun unter dem Namen Alumin-Alaun und Gemische von schwefelsaurer Thonerde mit Kieselerde unter der Bezeichnung Kuchenalaun (tourteaux d'alun, *alum-cake*) in den Handel bringt.

§. 171.

Thonerde-Natron.

Thonerdenatron (Natronaluminat, aluminate de soude, *aluminate of sodium*) ist ein Thonerdepräparat, welches seit einigen Jahren fabrikmässig dargestellt wird und ohne Zweifel eine sehr geeignete Form darbietet, in welcher die Thonerde in der Färberei und dem Zeugdruck benutzt werden kann. Seine Bereitung und Anwendung gründet sich auf die Löslichkeit des Thonerdehydrates in Kali- und Natronlauge und die Zersetzbarkeit des so erhaltenen Alkalialuminates durch Kohlensäure, zweifach-kohlensaurem Natron, Essigsäure, essigsaurem Natron, Salmiak etc. Das Thonerdealkali wurde zuerst 1819 von Macquer und Haussmann der Beachtung der Färber empfohlen, allein ohne Erfolg, woran ohne Zweifel der Umstand schuld war, dass es bei weitem nicht so wohlfeil als der Alaun dargestellt werden konnte. Im Jahre 1832 machte Döbereiner [1]) von neuem auf diese Verbindung aufmerksam. Möchten technische Chemiker, sagte er, ein wohlfeiles Verfahren, thonsaures Kali zu bereiten, ausmitteln und unter dem Namen Haussmann's Thonkalilauge in den Handel bringen. Der erste, der

1) Annal. der Pharm. IV p. 90; Journ. f. techn. u. ökon. Chemie XVI p. 378.

Aluminat im Grossen darzustellen versuchte, war Tissier[1]), welcher, ohne von den gleichzeitigen Arbeiten Thomsen's in Kopenhagen Kenntniss zu haben, thonsaures Natron durch Kochen von gepulvertem Kryolith mit gebranntem Kalk und Filtriren der siedenden Flüssigkeit darzustellen lehrte und eine Vorschrift gab, die seitdem von Sauerwein (siehe Seite 482) u. a. verbessert wurde. Dass der Kryolith, möge er nach Tissier's Methode mit Aetzkalk auf nassem Wege, oder nach Thomsen's Verfahren durch Erhitzen mit Kreide aufgeschlossen worden sein, ein vortreffliches Material zur Bereitung des Natronaluminates abgiebt, liegt auf der Hand, da ja erst das Aluminat, und aus diesem erst die schwefelsaure Thonerde oder der Alaun dargestellt wird. Trotzdem hat keine der Fabriken, die Kryolith verarbeiten, bis jetzt in Deutschland Natronaluminat in den Handel gebracht. In Frankreich und England steht die Sache anders, hier wird seit einigen Jahren in den Fabriken von Bell u. Co. in Newcastle, und von Merle u. Co. in Alais (Frankreich) Thonerdenatron in grosser Menge und vollkommen rein dargestellt. In Frankreich stellt man diese Verbindung nach der von Morin[2]) angegebenen Methode dar, wobei die von Lechatelier, Deville und Jacquemart[3]) gegebenen Winke nicht unberücksichtigt blieben. Nach dem Verfahren der ersteren, welches von A. W. Hofmann[4]) ausführlich beschrieben wurde, geht man von dem Mineral Bauxit (vergl. Seite 489) aus, welches 60 — 75 Proc. Thonerde und 12 — 20 Proc. Eisenoxyd enthält. Das Mineral wird entweder mit Aetznatron oder mit Soda aufgeschlossen. Im erstern Falle wird dasselbe im gepulverten Zustande mit Natronlauge gekocht, wodurch sich eine Lösung von Natronaluminat bildet. Im zweiten Falle wird eine Mischung des Minerals mit calcinirter Soda in einem Flammenofen erhitzt, bis eine herausgenommene Probe mit Salzsäure nicht mehr aufbraust, d. h. bis alles kohlensaure Natron zersetzt ist. Die durch Auslaugen der Schmelze gewonnene Flüssigkeit wird nach dem Klären zur Trockne abgedampft. Das Produkt ist ein weisses Pulver mit einem Stich ins Grünlichgelbe, trocken anzufühlen und leicht zu verpacken. So wie es im Handel vorkommt, besteht es aus

Thonerde	48
Natron	44
Chlornatrium und Glaubersalz	8
	100

1) Dingl. Journ. CXLI p. 449; Jahresbericht 1857 p. 395.

2) Répert. de chimie appl. IV p. 50 u. 81; Polyt. Centralbl. 1862 p. 814; Jahresbericht 1862 p. 308.

3) Génie industriel 1862 Tome II p. 217; Polyt. Centralbl. 1862 p. 1502; Jahresbericht 1862 p. 302.

4) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 67 (oder Kopp's Bearbeitung im Moniteur scientif. 1864 p. 394).

Die Formel Al_2O_3, 3 NaO würde erfordern

Thonerde	52,79
Natron	47,21
	100,00

Das Natronaluminat ist in kaltem wie in heissem Wasser mit gleicher Leichtigkeit löslich. Aus der Luft absorbirt die äussere Schicht etwas Feuchtigkeit und Kohlensäure, weshalb das so veränderte Produkt beim Auflösen nie durch suspendirte Thonerde trübe Flüssigkeit giebt. Die Lösungen der Verbindung bleiben lange klar, wenn sie kein höheres spec. Gewicht haben als 10 — 12° B. (= 1,07 — 1,09). Das Verfahren der Darstellung des Natronaluminates kann wie es scheint, noch dadurch vereinfacht werden, dass man zum Aufschliessen des Bauxits Glaubersalz gemengt mit Kohle (vergl. Seite 288) verwendet [1]). Endlich kann auch diese Verbindung erhalten werden, indem man eine Mischung von Bauxit mit Kochsalz in einem Flammenofen glüht und einen Strom erhitzten Wasserdampf darüber leitet [2]). Letzteres Verfahren ist auch von Gossage [3]) empfohlen worden. Nach der von Lechatellier, Deville und Jacquemart vorgeschlagenen Methode der Darstellung des Aluminates ist schwefelsaure Thonerde der Ausgangspunkt; man fällt aus ihr die Thonerde und löst letztere in Aetznatronlauge auf. Die Fällung ist eine eigenthümliche, man fällt nämlich die schwefelsaure Thonerde mit Magnesia, gebrannter oder kohlensaurer, und erhält als Nebenprodukt Bittersalz, oder man fällt mit kohlensaurem Baryt oder Barytwasser und trennt von dem Gemisch des Barytweisses mit Thonerde letztere durch Erhitzen des Niederschlages mit Natronlauge. Das Natronaluminat findet Anwendung als Mordant in der Färberei und Zeugdruckerei, zur Bereitung von Lackfarben (nach Morin [4])), zum Härten der Steine und zur Herstellung künstlicher Steine (nach Barff [5])), zum Leimen der Papiermasse (nach Lechatellier [6])) und zum Verseifen der Fette in der Stearinkerzenfabrikation, wobei sich Thonerdeseife bildet, die durch Essigsäure in essigsaure Thonerde und Fettsäure zerlegt wird (nach Wagner [7])). Bei der von Balard [8]) empfohlenen Methode der Sodafabrikation aus Bauxit, Glaubersalz und Kohle tritt das Natronaluminat als Zwischenprodukt auf, welches durch Kohlensäure in Soda und in Thonerde zerlegt wird.

1) Jahresbericht 1862 p. 307.

2) Letzteres Verfahren würde mit den Vorschlägen Tilghman's, Soda aus Kochsalz darzustellen, übereinstimmen. Vergl. Dingl. polyt. Journ. CVI p. 196 u. diesen Band p. 273.

3) Jahresbericht 1863 p. 227.

4) Répert. de chim. appl. IV p. 81; Jahresbericht 1862 p. 592.

5) London Journal of arts 1862, March p. 151.

6) Jahresbericht 1862 p. 309.

7) Jahresbericht 1863 p. 666.

8) Moniteur scientif. 1864 p. 397.

Die *Pennsylvania Salt manufacturing Company* zu Natrona bei Pittsburg bringt grosse Mengen von Natron-Aluminat unter dem Namen *Natrona refined Saponifier* für die Seifenfabrikation in den Handel.

Thonerde-Baryt (Barytaluminat). Vauquelin beobachtete zuerst, dass man durch Kochen von Thonerdehydrat mit Barytwasser eine lösliche Verbindung neben einer unlöslichen erhalte. Die lösliche nun ist vor einiger Zeit von Gaudin[1]) dargestellt und für technische Zwecke empfohlen worden. Wenn man nach seiner Angabe, die jedoch noch der Bestätigung bedarf, über ein rothglühendes Gemenge von Chlorbarium und Thonerde Wasserdämpfe leitet, so entwickelt sich Salzsäure in reichlicher Menge. Behandelt man die Fritte mit siedendem Wasser, so erhält man eine Lösung von Thonerde-Baryt (es ist nicht angegeben, wie viel von der angewendeten Thonerde in Lösung gegangen ist!). Statt des Chlorbariums könne man auch ein Gemenge von Schwerspath und Kohle anwenden. Sättigt man den Baryt des Thonerdebaryts mit Schwefelsäure, so fällt mit dem Barytweiss die Thonerde mit nieder, welche dann in Schwefelsäure oder in Essigsäure gelöst wird, wodurch man ein reines, eisenfreies Thonerdesalz erhält.

§. 172.

Anwendungen des Alauns und der schwefelsauren Thonerde.

Der Alaun und die schwefelsaure Thonerde finden in Folge der grossen Verwandtschaft der in ihnen enthaltenen Thonerde zu den Gespinnstfasern, namentlich Wolle und Baumwolle einestheils, anderentheils zu den vegetabilischen Farbstoffen (nicht zu den Theerfarben), Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, insofern die Thonerde — nachdem sie in geeignete Verbindung gebracht und gewöhnlich in essigsaure Thonerde übergeführt worden ist — die Verbindung des Farbstoffs mit der Faser vermittelt. Daher die wichtige Benutzung des Alauns zur Herstellung der Beizen oder Mordants. Auf der Neigung des Thonerdehydrates, mit Farbstoffen Verbindungen einzugehen, beruht auch die Anwendung des Alauns und des Natronaluminates zur Herstellung der Lackfarben. Der Alaun dient ferner als Läuterungsmittel beim Ausschmelzen des Talges, indem die frei werdende Thonerde mit den in dem geschmolzenen Fett fein zertheilten Membrantheilchen sich verbindet und dieselben in auf der Oberfläche sich abscheidende Flocken überführt; zum Härten des

1) Compt. rend. LIV p. 687; Journ. f. prakt. Chemie LXXXV p. 516; Dingl. polyt. Journ. CLXIV p. 379; Polyt. Centralbl. 1862 p. 1001; Jahresbericht 1862 p. 290.

Gypses; zum Unlöslichmachen des thierischen Leimes in der Handpapierfabrikation und zur Bereitung des vegetabilischen Leimes (pininsaure Thonerde) in der Maschinenpapierfabrikation; zur Darstellung der essigsauren Thonerde. In der Weiss- oder Alaungerberei macht eine Lösung von Alaun und Kochsalz (welche nicht Chloraluminium enthält) die geschwellten Häute weissgar. Thonerdeseife (ölsaure und palmitinsaure Thonerde) dient zum Garmachen des Leders nach Knapp's Verfahren. Der Alaun findet auch Anwendung als Klärungsmittel vieler Flüssigkeiten, z. B. trüben und schlammigen Trinkwassers; in diesem Falle werden, indem der Alaun aus dem Schlamme Thonerde aufnimmt und in unlöslichen Alaun übergeht, die in dem Wasser suspendirten Unreinigkeiten von dem niederfallenden Alaun eingehüllt und die Flüssigkeit wird dadurch geklärt. Zum Klären des Seinewassers in Paris verwendet man auf 1 Hektoliter 20 Grm. Alaun, in Aegypten dagegen, wo das Nilwasser zur Zeit der Ueberschwemmungen bis zu 8 Grm. suspendirte Substanzen im Liter enthält, braucht man zur Klärung von 1 Hektoliter 50 Grm. Ohne Zweifel bleibt jedoch ein kleiner Theil des Alauns in dem Wasser gelöst, wodurch dasselbe bei längerem Gebrauch auf die Gesundheit schädlich einwirken wird. In der Schaumweinfabrikation klärt man den Wein mit Tannin, der sich in den Flaschen bildende Absatz von gerbsaurem Leim und Proteïnsubstanzen ist hautähnlich und lässt sich nicht vollständig aus den Flaschen entfernen; dadurch, dass man eine kleine Menge von Alaun zu dem Weine setzt, erhält man den Niederschlag pulverig anstatt häutig und in einer Form, in welcher er mit Leichtigkeit entfernt werden kann. Die rothen französischen Weine enthalten häufig Alaun, indem man zum Färben derselben die bekannte *Teinte de Fismes* (aus 250—500 Grm. Hollunderbeeren, 30—65 Grm. Alaun und 1 Liter Wasser) anwendet. Mehl, welches für sich ein schweres und nasses Brot geliefert haben würde, giebt, wenn es mit kleinen Mengen von Alaun (auf 140 Kilogr. Mehl 40—50 Grm. Alaun) versetzt wird, ein Brot von der Beschaffenheit wie von dem frischesten und besten Mehle. Die Wirkung des Alauns beruht darauf, dass die Thonerde desselben mit dem in Wasser löslich gewordenen Kleber eine chemische Verbindung eingeht, wodurch er die verlorenen Eigenschaften wieder gewinnt, wieder unlöslich und wasserbindend wird. Jedenfalls wirkt jedoch der Alaun im Brote nachtheilig auf die Gesundheit der Consumenten ein. Die Vorschläge Underwood's, dem Kochsalz zum Einpökeln des Fleisches, um die conservirende Eigenschaft des Salzes zu erhöhen, einen Zusatz von Alaun (oder Chloraluminium) zu geben, sind irrationell; denn, wenn auch die Thonerdesalze zum Aufbewahren anatomischer Präparate und beim Einbalsamiren mit bestem Erfolge angewendet werden, so darf man doch nicht vergessen, dass die Conservation in diesem Falle darauf beruht, dass die Thierfaser gegerbt wird und theilweise in weissgares

Leder, mithin in eine Substanz übergeht, welche dem Verdauungsprocesse grosse Hindernisse in den Weg legen würde. Dass man hier und da den Essig, der zur Conservation von Gurken, Bohnen, Mixed-Pickles u. dgl. dienen soll, mit kleinen Mengen von Alaun versetzt, um diese Conserven haltbarer zu machen und deren grüne Farbe besser zu bewahren, ist Thatsache. Eine wässerige Lösung von Alaun soll bei Feuersbrünsten das Feuer besser und sicherer löschen, als gewöhnliches Wasser; schon die Vigili des alten Roms bedienten sich einer Mischung von Thon mit Wasser zu gleichem Zwecke. Eine siedend gesättigte Lösung von Alaun, Kochsalz und Salpeter wird, weil eine solche Flüssigkeit freies Chlor enthält, zum Färben des Goldes angewendet; der Alaun wirkt hierbei nicht durch seine Thonerde, sondern durch seine Eigenschaft, beim Kochen mit Kochsalz und Salpeter aus diesen Salzen Salzsäure und Salpetersäure frei zu machen, welche als Königswasser auftreten. Dass man den Alaun in Folge seiner Neigung, aus Lösungen beim Krystallisiren in deutlichen und schönen Krystallen sich abzuscheiden, nicht selten benutzt, um mit Wollgarn überzogene Körbchen, Fidibusbecher, Drahtgeflechte etc. mit Alaunkrystallen zu überziehen und dadurch Nippgegenstände herzustellen, die, wenn die Krystalle mit Collodium überzogen werden, das mit Anilinfarbstoffen gefärbt ist, einen wunderschönen Effekt machen, ist bekannt. Den geschmolzenen Alaun kann man zu Abgüssen von Münzen u. dgl. verwenden.

§. 173.

Essigsaure Thonerde.

E s s i g s a u r e T h o n e r d e (acetate d'alumine, *acetate of alumia*) findet unter dem Namen R o t h b e i z e (mordant d'alumine, *red liquor*) in der Färberei und Kattundruckerei Anwendung. Da man jedoch mit dem Namen Rothbeize alle diejenigen Thonerdeverbindungen bezeichnet, deren sich die Färberei als Mordant bedient, so werden bei dieser Gelegenheit am besten alle Thonerdebeizen zur Sprache gebracht werden. Die Thonerdebeizen (oder A l a u n b e i z e n, wie sie von B o l l e y genannt werden) zerfallen in zwei Arten, nämlich a) in solche, in welchen die Thonerde als Base auftritt (Thonerdesalze), b) in Verbindungen, in denen die Thonerde als Säure sich verhält (Aluminate). Die erste Art der Thonerdebeizen ist bisher die gebräuchlichste gewesen; die zweite Art, die ich A l u m i n a t b e i z e nenne, wird jedoch in neuerer Zeit (vergl. Seite 492) auch häufig angewendet. Nicht alle Thonerdeverbindungen sind als Mordants anwendbar, die unlöslichen sind von vornherein ausgeschlossen, die phosphorsaure, arsensaure und borsaure Thonerde würden sich beim Waschen von der Faser, auf welche man

sie aufgetragen hat, trennen. Die löslichen Thonerdesalze verhalten sich auf dreierlei Weise, nämlich α) die basischen Thonerdesalze, wie die essigsaure Thonerde und der sogenannte neutrale Alaun, ebenso auch die ameisensaure Thonerde geben ihre Base ohne Weiteres entweder in der Kälte oder beim Erwärmen ganz oder zum Theil an die Faser ab; β) die neutralen und γ) die sauren Thonerdesalze können, falls sie in Wasser löslich sind, sämmtlich als Mordants Anwendung finden, sobald man ihre Säure entweder durch ein Alkali sättigt oder die Thonerde als unlösliches Thonerdesalz niederschlägt, welches sich auf der Faser fixirt. Hierher gehören der Alaun, die schwefelsaure Thonerde und das Chloraluminium. Diejenigen Thonerdesalze, welche, wie die pyrophosphorsaure, äpfelsaure und citronensaure Thonerde, mit einem Alkali oder phosphorsaurem Natron versetzt, keine unlösliche Thonerdeverbindung bilden, können selbstverständlich nicht als Mordants Anwendung finden. Imprägnirt man ein Stück Baumwollzeug mit essigsaurer Thonerde, trocknet es an der Luft, wäscht es aus und färbt es dann im Krappbade aus, so nimmt es eine rothe Farbe an und ist gefärbt. Tränkt man dagegen das Zeug mit Alaun oder mit schwefelsaurer Thonerde, so wird bei übrigens gleicher Behandlung das Zeug nicht oder erst dann gefärbt, wenn man das Zeug vor dem Ausfärben im Krappbade mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron oder mit arsensaurem Natron behandelt, in welchem Falle basisches Thonerdesalz auf der Baumwollfaser niedergeschlagen wird, welches als Mordant wirkt. Da die essigsaure Thonerde schon beim Trocknen, namentlich bei höherer Temperatur ihre Essigsäure verliert und die Faser mordancirt, so zieht man sie allen übrigen Thonerdebeizen vor. Das Chloraluminium verhält sich der essigsauren Thonerde analog; insofern es sich ebenfalls bei höherer Temperatur in Thonerde und Salzsäuregas zersetzt, kann es als Mordant Anwendung finden, die frei werdende Salzsäure benachtheiligt jedoch die Baumwoll-, Woll- und Leinenfaser, während sie der Seide keinen merklichen Schaden zufügt. Die essigsaure Thonerde ist mithin die Rothbeize par excellence (sie führt den Namen Rothbeize, weil sie hauptsächlich in der Krappfärberei benutzt wird). Sie wird entweder durch Zersetzen von Alaun oder schwefelsaurer Thonerde mit Bleizucker, oder seit einigen Jahren auch häufig durch Lösen der aus Natronaluminat gefällten Thonerde in Essigsäure dargestellt. Nach dem erstern Verfahren wendet man den Alaun im Ueberschusse an und verfährt im Grossen auf folgende Weise: Man löst in einem Bottich 3 Kilogr. Alaun in 100 Liter Wasser und andererseits 3 Kilogr. Bleizucker in 300 Liter Wasser auf und vermischt beide Lösungen. Die von dem Niederschlage von schwefelsaurem Bleioxyd klar abgezogene Flüssigkeit kann sofort benutzt oder erst durch Verdunsten concentrirt werden. Um an Bleizucker zu sparen, setzt man dem Alaun zuerst etwas Soda und dann erst den Bleizucker zu. So

nimmt man z. B. nach drei bewährten Vorschriften der Darstellung von Rothbeize auf 1 Hektoliter Wasser:

	I.	II.	III.
Alaun	40 Kilogr.	27 Kilogr.	20,25 Kilogr.
Krystallisirte Soda	4 ,,	2,7 ,,	2,28 ,,
Bleizucker	40 ,,	20,25 ,,	13,50 ,,

Nach der von E. Lenssen [1]) gegebenen Vorschrift, wobei man sich der schwefelsauren Thonerde bedient, löst man 81 Kilogr. schwefelsaure Thonerde (welche 44,5 Proc. $Al_2O_3, 3\,SO_3$ enthält) in 140 Liter Wasser, setzt dann 7 Kilogr. krystallisirte Soda zu, löst andererseits 104 Kilogr. Bleizucker in 70 Liter Wasser und mischt die halbkalten Flüssigkeiten, wobei man eine essigsaure Thonerde von 12° B. erhält. — Anstatt des essigsauren Bleioxydes lässt sich zur Bereitung der Rothbeize auch essigsaurer Baryt anwenden, wobei man den Vortheil hat, dass man anstatt des schwer zu verwerthenden schwefelsauren Bleioxydes Barytweiss erhält. In dem einen wie in dem andern Falle erhält man jedoch nicht reine essigsaure Thonerde, sondern basisch-schwefelsaure, welche in freier Essigsäure gelöst ist:

1 Aeq. Alaun $Al_2O_3, 3\,SO_3 + KO, SO_3 + 24\,HO$ 2 Aeq. Bleizucker $2\,PbO, C_4H_3O_3 + 3\,HO$	geben	α) Rothbeize = einer Lösung von 1 Aeq. basisch-schwefelsaurer Thonerde Al_2O_3, SO_3 in 2 Aeq. Essigsäure $2\,C_4H_4O_4$ gemischt mit KO, SO_3 β) Schwefelsaures Bleioxyd $2\,PbO, SO_3$.

Koechlin-Schouch [2]) hat in seiner Abhandlung über die Rothbeize gezeigt, dass durch directes Auflösen von basisch-schwefelsaurer Thonerde in Essigsäure ebenfalls Rothbeize erhalten werden kann. Persoz empfiehlt folgendes Verfahren der Darstellung: Eine in der Kälte gesättigte Alaunlösung wird mit kohlensaurem Natron versetzt, bis die entstehenden Flocken sich nicht mehr lösen, die neutrale Lösung wird hierauf bis zum Sieden erhitzt und der hierbei sich bildende Niederschlag von basisch-schwefelsaurer Thonerde von der Flüssigkeit getrennt und in warmer Essigsäure (rektificirtem Holzessig) aufgelöst. Die Leichtigkeit, mit welcher aus Natronaluminat bei der Verarbeitung des Kryoliths oder Bauxits Thonerde in reinem Zustande erhalten werden kann, hat die Veranlassung gegeben, essigsaure Thonerde einfach durch Auflösen von Thonerde in Essigsäure darzustellen. Um eine in Essigsäure leicht lösliche Thonerde zu erhalten, soll man zum Zersetzen des

1) Journ. f. prakt. Chemie LXXXV p. 89; Dingl. polyt. Journ. CLXIV p. 49; Polyt. Centralbl. 1862 p. 752; Jahresbericht 1862 p. 312.

2) Bullet. de la société industrielle de Mulhouse (1828), Tome I No. 5 p 277.

Aluminates Salzsäure und nicht Kohlensäure verwenden [1]). Die mittelst Kohlensäure gefällte Thonerde hält nämlich hartnäckig eine gewisse Menge von kohlensaurem Natron (jedenfalls in Form von kohlensaurem Thonerde-Natron) zurück, welches die Löslichkeit der Thonerde in Essigsäure wenn nicht aufhebt, doch wesentlich beeinträchtigt. Wie R. Wagner [2]) indessen gefunden hat, lässt sich eine in Essigsäure leicht lösliche und von Natron fast freie Thonerde aus Natronaluminat darstellen, wenn man mit Kohlensäuregas wie gewöhnlich fällt, aber nach dem Trennen des pulverigen Thonerdehydrats von der Sodalösung den Niederschlag mit einer Lösung von essigsaurer Thonerde, die etwas freie Essigsäure enthält, einige Tage lang digerirt. Eine Chloraluminiumlösung leistet dasselbe. Ist Absatz oder Verwendung für essigsaures Natron vorhanden, so lässt sich auch essigsaure Thonerde zum Zersetzen des Natronaluminates anwenden. Alle Arten der Rothbeize haben das Eigenthümliche, dass sie beim Erwärmen unter Bildung einer weissen Gallerte sich trüben, beim Erkalten aber wieder hell werden. Selbst die reine essigsaure Thonerde, welcher nach W. Crum [3]) die Formel $Al_2O_3, 2\,C_4H_3O_3$ zukommt, scheidet beim Erwärmen ein basisches Salz ab. Man setzt zuweilen der Rothbeize Mittel zu, welche ein zu schnelles Trocknen auf den Zeugen verhindern sollen, z. B. Glycerin, Chlorzink, arsenige Säure und Quecksilberchlorid.

Anstatt der essigsauren Thonerde hat E. Kopp [4]) im Jahre 1856 die unterschweflige Thonerde, durch Vermischen von Alaunlösung mit unterschwefligsaurem Kalk, wobei Gyps sich ausscheidet, erhalten, als Mordant vorgeschlagen. Die Fixirung der Thonerde auf Gewebe geschieht durch blosses Trocknen. Der Vortheil der Anwendung dieser Beize soll in ihrer Wohlfeilheit und in der Schnelligkeit liegen, mit welcher die Thonerde daraus auf die Faser fixirt wird. Nach der Angabe von Orioli [5]) soll auch unterchlorigsaure Thonerde als Mordant mit Vortheil angewendet werden können; hierbei bildet sich indessen auf alle Fälle Chloraluminium, welches das Fixiren der Thonerde auf der Faser erschwert. Die weinsaure Thonerde findet sich fertig gebildet im Lycopodium complanatum; eine mit Potasche versetzte Abkochung dieser Pflanze soll man in Schweden als Mordant benutzen. Ueber den Werth der Anwendung des Natron-Aluminates als Mordant sind die Ansichten getheilt. Nach Morin [6]) sind die mit diesem Mordant hergestellten Farben von den durch Beizen

1) A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863 p. 69.

2) Dingl. polyt. Journ. CLXXVI p. 134; Jahresbericht 1864 p. 272.

3) Annal. der Chemie u. Pharm. LXXXIX p. 156; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1853 p. 347.

4) Dingl. polyt. Journ. CXLI p. 63; Jahresbericht 1856 p. 340.

5) Dingl. polyt. Journ. CLVII p. 155; Jahresbericht 1860 p. 189.

6) Jahresbericht 1862 p. 601.

mit Alaun erzielten Farben mehr oder weniger verschieden, so hat das Roth einen Stich ins Violett, das Gelb einen Stich ins Orange und das Violett einen Stich ins Blau. In gewissen Fällen kann man diese Eigenschaft des Thonerdenatrons, welcher es seine alkalische Beschaffenheit verdankt, mit Vortheil benutzen. Wäre das Aethylamin C_4H_7N billig und in grösserer Quantität zu beschaffen, so würde man, da das Aethylamin mit Leichtigkeit Thonerdehydrat löst, eine neue Aluminatbeize, nämlich das Aethylamin-Aluminat darstellen können, welches schon beim Trocknen alles Aethylamin abgiebt und die Thonerde auf der Faser fixirt zurücklässt. Die essigsaure Thonerde ist seit dem Jahre 1855 wiederholt zum Wasserdichtmachen von Wollgeweben [1]) empfohlen worden. Die oxalsaure Thonerde wird nach den Vorschlägen von Dent und Brown [2]) zum Conserviren von Steinen (Marmor, Dolomit, Kalkschiefer, Kreide) angewendet.

1) Jahresbericht 1855 p. 378; 1856 p. 371.
2) Jahresbericht 1868 p. 446.

VIII. Technik des Schwefels und der Schwefelverbindungen[1]).

§. 174.

Vorkommen des Schwefels und seine Gewinnung.

Der Schwefel bildet im Vereine mit der Steinkohle, dem Steinsalz und dem Eisen eine der Grundlagen der heutigen chemischen Industrie.

Bis vor wenigen Jahren bezog die Technik allen Schwefel, dessen sie bedurfte, aus Sicilien. Im Schoosse des Aetna liegen unerschöpfliche Mengen desselben aufgespeichert. Diese Quelle wird durch den Abbau, der leider zu häufig noch Raubbau ist, nie versiegen, da die vulkanischen Ausströmungen für das Entnommene immer reichlich Ersatz darbieten. Aber ungeachtet des Ueberflusses und der bequemen Gewinnung stellte

1) Literatur: Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Nürnberg 1830 Bd. I p. 189—308; Payen, Précis de chimie industrielle, Paris 1867 Tome I p. 281; J. Girardin, Leçons de chimie appliquée aux arts industrielles, Paris 1861 Tome I p. 124—151; Barreswil et A. Girard, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 I p. 1—42; III p. 387—402; Ad. Wurtz, Dictionnaire de chimie pure et appliquée, Paris 1870; J. Kolb, Etude sur la fabrication de l'acide sulfurique considerée au point de vue théorique et pratique, Paris 1865; A. Winkler, Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken, Freiberg 1867; Th. Richardson and H. Watts, Chemical Technology, London 1866. Second Edition, Vol. I Part 3; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 8—17 (Monit. scientif. 1863 p. 361—378, p. 401—412); Rapports du Jury international, Paris 1868 I p. LXXI; V p. 188, 197; VII p. 9—19; B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde 1865 Bd. IV p. 532—553; Prechtl's technol. Encyklopädie, Supplementband V, Stuttgart 1869 p. 32; Ph. Schwarzenberg, Technologie der chem. Produkte, Braunschweig 1865 p. 3—33; Br. Kerl, Chemie in Anwendung auf Kunst u. Gewerbe, Braunschweig 1868 2. Auflage p. 1217—1496; R. Wagner, Technologische Studien auf der Pariser Ausstellung, Leipzig 1868 p. 63; Alexander Bauer, Der Schwefel und seine Anwendung, Wien 1867; R. Wagner, Die chemische Technologie, Leipzig 1870 8. Auflage; R. Wagner, Jahresbericht der chemischen Technologie, Leipzig 1856—1869, Bd. I—XIV.

sich der Preis des sicilischen Schwefels für die centraleuropäische Schwefelsäure- und Sodafabrikation noch immer unverhältnissmässig hoch. Die Sicilianer blieben hartnäckig bei ihrem Schlendrian in der Gewinnung des Schwefels; die neapolitanische Regierung unter Ferdinand II., auf das allgemeine europäische Bedürfniss pochend, belegte im Jahre 1841 den Schwefel mit einem starken Ausfuhrzoll, wodurch der Preis von 60 Gulden auf 175 per Tonne stieg. Diese Maassregel führte wie bekannt zu ernsten Zerwürfnissen mit England und bedrohte Neapel mit einem Bombardement durch die englische Flotte. Wurden nun auch die Differenzen durch französische und piemontesische Intervention gütlich ausgeglichen, so gaben sie doch den Impuls zu einer grösseren Beachtung anderweitiger Schwefelquellen und zu einer Verbesserung der Schwefelgewinnungsmethode in Sicilien und in Centralitalien selbst.

Die ausseritalienischen Fundorte des Schwefels sind gegenwärtig die jonischen Inseln, besonders Korfu, Californien, wo am Clear- oder Boraxsee beträchtliche Mengen von Schwefel gewonnen werden, der nicht in Stangenform, sondern in Holzkisten gegossen von 100 Kilogr. Gewicht im Handel vorkommt, Spanien (Huelva und Murcia), Portugal und das von den Portugiesen abhängige westafrikanische Küstenland Angola, Brasilien und endlich Aegypten. In diesem Lande beutet seit kurzem die *Compagnie soufrière* am Rothen Meer die Schwefelminen zu Djemsah und Ranga aus. Man rechnet darauf, monatlich 250 bis 300 Tonnen (à 1000 Kilogr.) liefern zu können, doch wird nach einem bestehenden Vertrage die Tonne zu 90 Francs vom Vicekönig von Aegypten angekauft.

Ausser 1) in Gestalt von vulkanischem Schwefel gewinnt man gegenwärtig grosse Schwefelmengen

2) aus Eisenkies oder Pyrit FeS_2 und Kupferkies $Cu_2S + Fe_2S_3$;

3) aus der Steinkohle als Nebenprodukt der Steinkohlengasfabrikation;

4) aus schwefliger Säure und Kohle (oder Schwefelwasserstoff);

5) als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Asche der Seealgen, des Kelps und Varechs (die einzige Varietät vegetabilischen Schwefels);

6) durch Regeneration aus den Sodarückständen (nach dem Verfahren von M. Schaffner in Aussig, L. Mond in Widnes und P. Hofmann in Dieuze).

Auch aus dem Gyps, Anhydrit, Schwerspath und ähnlichen schwefelreichen Mineralien hat man, obgleich ohne ökonomischen Erfolg, Schwefel darzustellen versucht.

Der Schwefelgehalt der in grösserer Menge sich findenden schwefelhaltigen Mineralien ist folgender:

Pyrit (FeS_2)	53,3	Proc.
Kupferkies ($Fe_2S_3 + 3\,Cu_2S$)	34,89	„
Magnetkies (Fe_7S_8)	39,5	„
Bleiglanz (PbS)	13,45	„
Zinkblende (ZnS)	33,0	„
Kieserit ($MgO, SO_3 + HO$)	23,5	„
Anhydrit (CaO, SO_3)	23,5	„
Gyps ($CaO, SO_3 + 2\,HO$)	18,6	„
Steinkohle (insbesondere Gaskohle)	1,0	„

§. 175.

Gewinnung des vulkanischen Schwefels.

Als Beispiel der Gewinnung von vulkanischem Schwefel sei das auf Sicilien angewendete Verfahren beschrieben. Hier findet sich der Schwefel in Gängen und Ablagerungen zwischen Thon-, Gyps- und Kalkschichten. Zwischen den Kalkschichten, die vielfach muldenartig eingesenkt sind, liegt er bald im festen, krystallisirten, bald im pulverförmigen Zustande und in Lagern von sehr verschiedener Mächtigkeit, in der Regel rein, da und dort mit bituminösen Substanzen gemengt. Zwischen Thonablagerungen zeigt er sich meist in Gängen, Adern und Nestern. Die schwefelhaltigen Lager oder Schwefelbänke haben eine Mächtigkeit von 3—30 Meter und einen Schwefelgehalt von 10—50 Proc. In Verbindung mit Gyps kommt der Schwefel auf Sicilien in grossen Hügeln vor, in denen sich nicht selten bedeutende Ablagerungen von Steinsalz finden, welche von den Einwohnern ausgebeutet werden. Was die Art der Ausbeutung betrifft, so ist diese im Allgemeinen im höchsten Grade mangelhaft und ohne System. Die Aufsicht und Leitung der Arbeiten ist in der Regel Leuten überlassen, die kaum lesen und schreiben, geschweige denn nach bergmännischen Principien handeln können. Nur einige intelligente Schwefelminenbesitzer haben Techniker in ihrem Dienst. Die meisten Eigenthümer verpachten ihre Gruben. Die Pächter suchen während der neun- bis zehnjährigen Dauer ihrer Pacht so viel Schwefel wie möglich zu Tage zu fördern und bekümmern sich nicht darum, in welchem Zustande die Gruben nach Ablauf der Pachtzeit sich befinden, ja bieten alles auf, um diesen Zustand so viel wie möglich zu verschlimmern, indem sie die Stollen und Schachte verschütten und zusammenbrechen lassen. Trotz dieses Raubbaues ziehen einzelne Besitzer jährlich 100—300,000 Lire Pacht. Es giebt Gruben von 100—150 Meter Tiefe, sie sind meistens schlecht gelüftet, die Stollen in der Regel auf die nachlässigste Weise angelegt, Leben und Gesundheit bedrohend. Das Grubenwasser wird theils durch rohconstruirte Pumpen oder durch Schöpfen in Kübeln und Eimern beseitigt. Fast überall sind es nur Knaben, welche halbnackend schlechte Leitern oder eingehauene Stufen keuchend heraufklimmen und kriechen, um den

Schwefel auf ihrem Rücken zu Tage zu fördern. Für die Beseitigung der schädlichen Schwefelgase, der sogenannten „*agru*“ im Innern der Gruben sind nirgends die geeigneten Anstalten getroffen. In der Nähe der Gruben liegen die *Calcaroni* oder Oefen, in denen der Schwefel geschmolzen wird und die für den Handel und Transport geeignete Form der Brote oder Kuchen erhält. Bei diesem Process geht in den meisten Calcaroni ein Drittel des Schwefels verloren, welcher dazu dient, den Schwefel in Fluss zu bringen. Dieses kostbare Brennmaterial giebt dabei Anlass zur Bildung einer ungeheuern Menge schwefliger Säure, welche nicht allein nutzlos in die Luft geht, sondern sie auch verdirbt und der Vegetation weit und breit schadet. Endlich fehlt es an billigen und bequemen Transportanstalten zwischen den Gruben und den Häfen, in denen der Schwefel eingeschifft wird. Dieser Transport findet auf schlechten Wegen, meistens auf dem Rücken von Eseln und Mauleseln, zum Theil auf den Schultern von Arbeitern statt. Obgleich nun seit dem Jahre 1861 durch die Fürsorge der königlichen Regierung Italiens zur Verbesserung der Lage der Dinge viel geschehen ist — man hat Staatsingenieure mit der Oberaufsicht der Schwefelminen beauftragt, Techniker als Werkführer angestellt, eine Werkführerschule errichtet, ein die ganze Insel umfassendes Eisenbahnnetz in Angriff genommen — so ist doch die Schwefelindustrie Siciliens noch keineswegs auf der Höhe der modernen Technik. Ein nicht zu beseitigender Uebelstand ist und bleibt der Mangel an Brennstoff auf Sicilien, welcher die Anlage von Alkaliwerken und Schwefelsäurefabriken, überhaupt die Entwickelung einer chemischen Industrie, welche hier sonst ganz am Platze sein würde, verhindert [1]).

Die gegenwärtig üblichen Methoden der Gewinnung des Schwefels aus schwefelhaltigem Gesteine lassen sich in folgender Weise classificiren:

a) Gewinnung durch Ausschmelzen

α) in Schachtöfen,

β) in Meilern,

γ) in Kesseln,

δ) durch überhitzten Wasserdampf;

b) Gewinnung durch Auflösen und Verdunsten oder Abdestilliren des Lösungsmittels

α) mit Schwefelkohlenstoff,

β) mit flüchtigem Petroleum;

c) Gewinnung durch Destillation

α) in Töpfen,

β) in Kesseln.

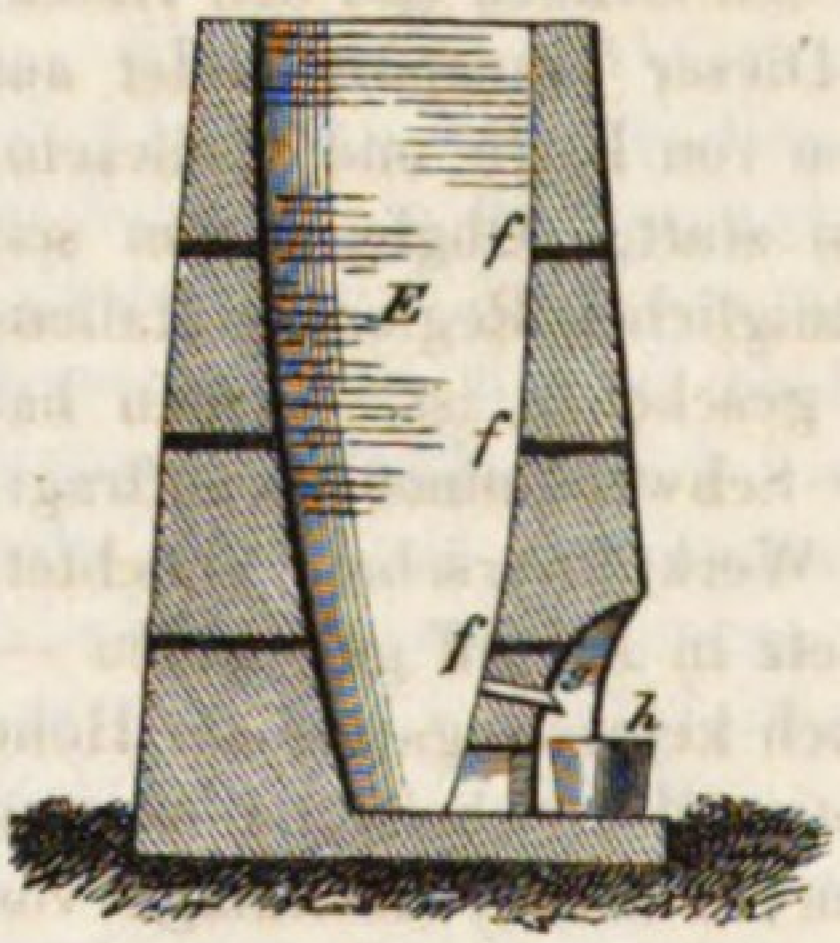
1) Die englische Steinkohle stellt sich in den Häfen Siciliens auf 3,5 bis 4 Lire per Centner, im Innern der Insel auf 5—7 Lire.

Alle diese Methoden, von denen einige bereits veraltet, andere noch nicht ausgebildet sind, sollen im Nachstehenden durch Beispiele erläutert werden.

§. 176.

a) Gewinnung des Schwefels durch Ausschmelzen. Nach der älteren sicilianischen Methode wendete man zum Schwefelausschmelzen einen Schachtofen an (Fig. 75), dessen Construktion der eines gewöhnlichen Kalkofens entsprach. In dem Gestelle dieses Ofens entzündet man ein kleines Quantum Schwefelerzklein und füllt nach und nach den Schacht mit groben Bruchstücken des Schwefelgesteins an, die sehr bald an der Oberfläche sich entzünden und den durch die Verbrennungswärme geschmolzenen Schwefel ausfliessen lassen. In verschiedenen Höhen des Hohofens angebrachte Oeffnungen *f*, *f*, *f* liefern die zur oberflächlichen Verbrennung des Schwefels erforderliche Luft. Der ausgeschmolzene Schwefel sammelt sich in dem unteren Theile des Schachtes an und wird durch die Oeffnung *g* in Holz- oder Blechgefässe abgestochen.

Fig. 75.



Weit besser als die vorstehende ist die Methode des Ausschmelzens des Schwefels in Meilern (*calcarone*). Die Einrichtung derselben ergiebt sich aus den Figuren 76 und 77, von welchen erstere den

Fig. 76.

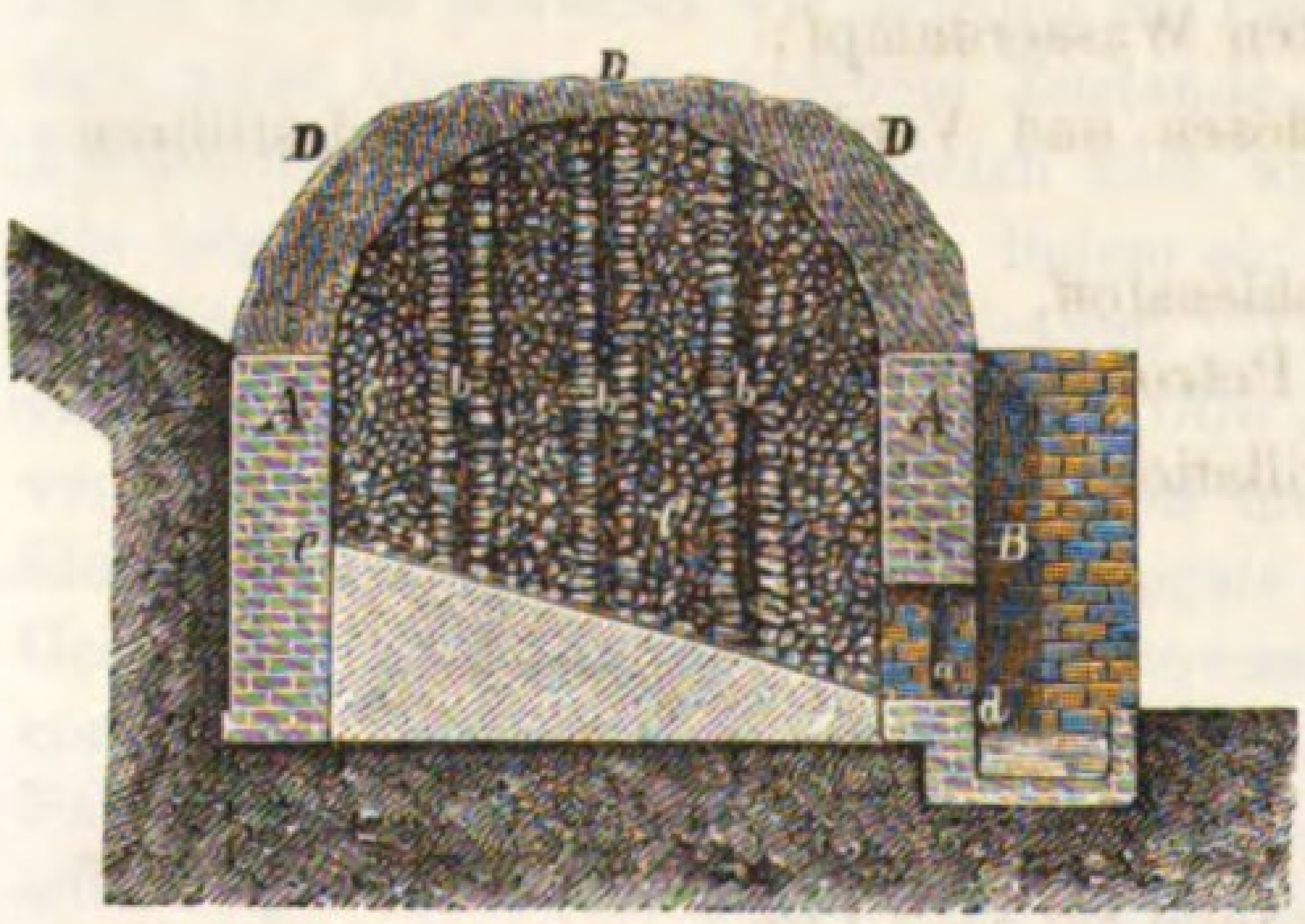
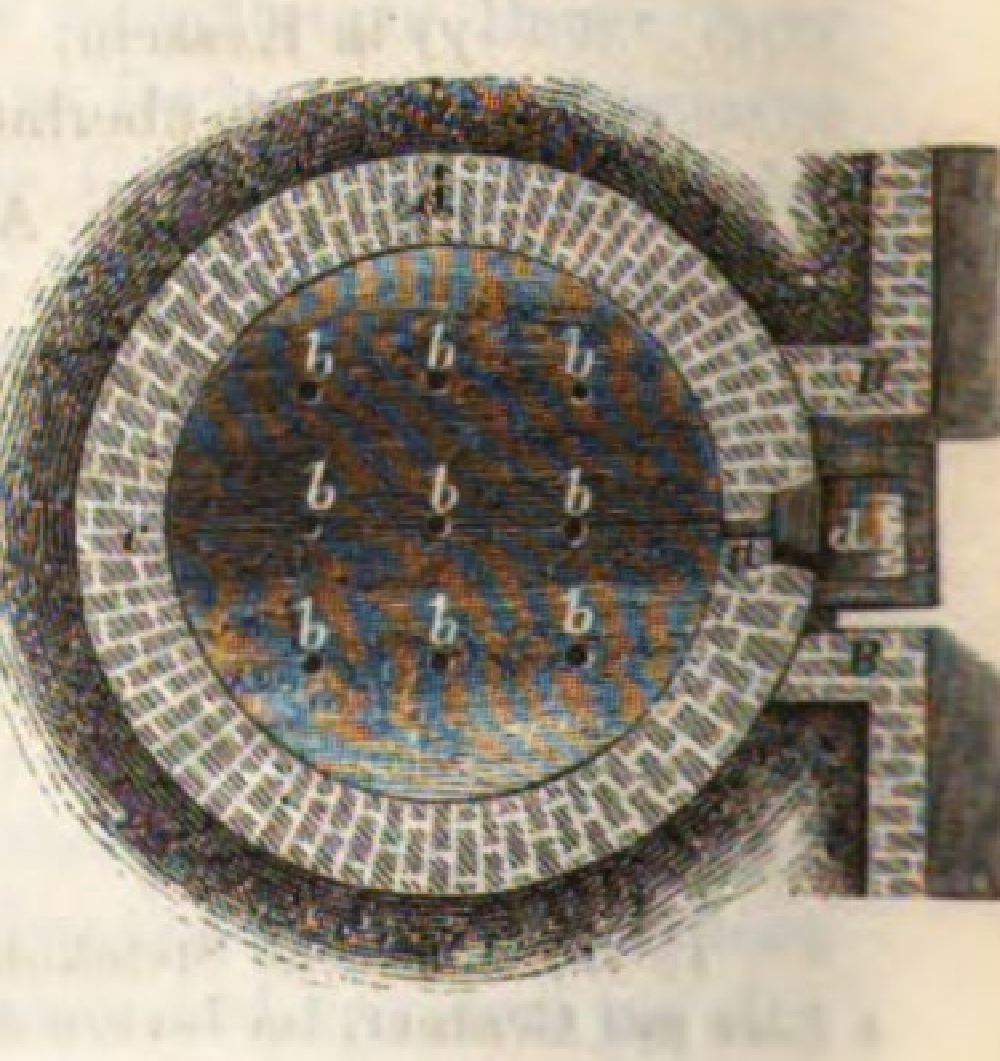


Fig. 77.



Vertikaldurchschnitt, die letztere den Grundriss darstellt. Die Grösse solcher Meiler variirt von 100 bis zu 1000 Kubikmeter Inhalt. Die runde Meilerstätte *C*, welche, wenn es die örtlichen Verhältnisse gestatten, in den Abhang des Bodens versenkt ist, wird mit einer Mauer von 5 Meter Höhe umgeben, an welche sich der Anbau *B* anschliesst. Die Ofensohle bildet zwei schiefe Ebenen, die in der Mittellinie *ea* zusammenfallen und dort eine Rinne bilden, durch welche der ausgeschmolzene Schwefel schnell abfliessen kann. Unter der Rinnenöffnung *a* befindet sich ein gemauertes Reservoir *d*, das den ausfliessenden Schwefel aufnimmt. Die Sohle des Ofens ist nicht aus Mauerwerk, sondern aus ausgeschmolzenen Rückständen (*génese*) durch Aufstampfen hergestellt. Nach der von Ph. Schwarzenberg gegebenen Beschreibung werden beim Beschicken des Meilers die grösseren Gesteinsstücke zur lockeren Füllung des unteren Ofenraumes verwendet, damit das Abfliessen des Schwefels möglichst befördert werde. Aus demselben Grunde und um die gleichmässige Vertheilung der eindringenden Luft zu erleichtern, errichtet man auf manchen Werken, ebenfalls aus grösseren Stücken, vertikale Kanäle *D, D*..., welche mit dem übrigen Material umschüttet werden. Ueber dem von der Mauer umgebenen Ofenraum häuft man das Gestein noch 2 bis 4 Meter hoch auf und bedeckt dann den Haufen mit einer Lage von ausgeschmolzenem zerbröckeltem Mineral, um das Eindringen einer zu grossen Menge von Luft zu verhindern. Nachdem dies geschehen, wird der Haufen mit Hülfe von Stroh oder Reisholz, welches man in geschmolzenen Schwefel taucht und dann brennend in die Kanäle *D, D* einsteckt, angezündet. Nach etwa 12 Stunden werden diese Kanäle ebenfalls zugedeckt. Bald nach der Entzündung ist der zwischen dem Material befindliche Sauerstoff der Luft verbraucht. Der Gang der Operation regelt sich dann in der Weise, dass die erforderliche Luft langsam durch die lockere Decke eindringt und die Verbrennung von oben nach unten fortschreitet, während die entstehende schweflige Säure in die Luft entweicht. Der schmelzende Schwefel entfernt sich rasch aus der Verbrennungszone, indem er in die tieferen Schichten gelangt. So lange die Temperatur daselbst noch unter dem Schmelzpunkt des Schwefels (= 112° C.) ist, erstarrt er wieder, um später von Neuem flüssig zu werden. Auf diese Weise stellt sich bei normalem Gange zwischen dem abfliessenden und dem verbrennenden Schwefel dasjenige Mengenverhältniss her, welches für die Entwickelung der zur Ausschmelzung nöthigen Wärme erforderlich ist. Der Arbeiter hat hauptsächlich dafür Sorge zu tragen, dass nicht mehr Luft in den Haufen eindringt als nöthig ist, und dass sie sich möglichst gleichmässig darin vertheilt. Zu diesem Zwecke giebt er, gleich dem Köhler, welcher den Meiler zur Holzverkohlung überwacht, der Bedeckung des Haufens die angemessene Stärke und verändert dieselbe, sobald es die Umstände erfordern. Ein Ueberschuss von Luft

hat neben dem Verlust, welcher durch unnöthige Verbrennung von Schwefel entsteht, auch noch den Nachtheil zur Folge, dass der geschmolzene Schwefel durch zu starke Hitze zu dickflüssig wird und nicht leicht abfliessen kann. Die Qualität des Produktes leidet ebenfalls, indem dasselbe eine röthlichbraune Färbung annimmt und behält.

Findet der Arbeiter durch eine kleine Oeffnung, in welche er eine Eisenstange steckt, dass der geschmolzene Schwefel bis über den höchsten Punkt des Spaltes *a* gestiegen ist, so lässt er den Schwefel ab, indem er die Ausfüllungsmasse des Spaltes zuerst oben durchbohrt und dann nach und nach tiefere Abflussöffnungen in derselben anbringt.

Der ausgeflossene Schwefel sammelt sich in dem gemauerten Reservoir *d* an und wird aus demselben in hölzerne Formen geschöpft, die benetzt sind, um das Anhaften zu verhindern. Nach seiner Erstarrung nimmt man ihn aus den Formen. Er erscheint in Form von Broten oder Blöcken (*ballate*) von je 56 Kilogr. = 112 Zollpfund Gewicht, welche als Rohschwefel ohne Verpackung versendet werden und deshalb meist zertrümmert bei uns ankommen.

Die Zeitdauer einer Ausschmelzung ist abhängig von der Menge des Materials und von dessen Beschaffenheit. Auch die Witterung hat Einfluss darauf, weil die Oefen nicht überbaut sind. Regenwetter hemmt bedeutend. Unter normalen Verhältnissen beginnt das Ablassen des Schwefels bei Haufen von 800 Kubikmeter erst 25 Tage nach der Entzündung und dauert dann etwa einen Monat lang fort. Auf den meisten sicilianischen Schwefelwerken lässt man die Arbeit während des Sommers ruhen, um sich keinen Klagen wegen Beschädigung der Ernten auszusetzen. Die Dauer der Campagnen hängt von den Agriculturverhältnissen der Umgegend ab. Manche Werke dürfen die Schmelzung nur von Anfang October bis Ende December, also 3 Monate im Jahre, betreiben. Andere können 6 bis 7 Monate lang arbeiten und machen dann in jedem Ofen drei Schmelzungen.

Ueber die Grösse und Qualität der Ausbeute und den Gang der Operation ist noch das Folgende zu bemerken. Da das schwefelhaltige Gestein bis zu demselben Grade wie der Schwefel erwärmt werden muss, so ist es einleuchtend, dass bei armem Material der Verlust von Wärme und folglich von Schwefel verhältnissmässig grösser ist, als bei reichem. Dieser Verlust wird noch gesteigert, wenn das Material Wasser enthält, welches bei seiner Verflüchtigung latente Wärme aufnimmt, die nur von verbrennendem Schwefel geliefert werden kann. Deshalb giebt bei gleich grossem Gehalt der Gyps eine weit geringere Menge von Schwefel aus, als der Kalkstein. Die Arbeiter sagen, „der Gyps verzehre den Schwefel."

Der normale Verlauf der Ausschmelzung wird oft von Umständen gestört, welche durch die Fehler des Verfahrens und durch die natürliche Beschaffenheit des Materials zugelassen oder verursacht sind.

Zunächst ist es selbstverständlich, dass die Aufspeicherung und die Ausschmelzung des Gesteins unter freiem Himmel, wo dasselbe den Regengüssen ausgesetzt ist, aus dem oben angeführten Grunde sehr nachtheilig sein muss. Der hierdurch entstehende Schaden ist besonders gross, wenn das Nebengestein aus Mergel, Thon oder porösem lockerem Kalk besteht. Solches Gebirge kann eine so bedeutende Menge von Wasser aufsaugen, dass es nur halb so viel Schwefel als in trockenem Zustande liefert und dass es sich bei geringem Schwefelgehalt nicht einmal entzünden lässt. Auch der Wind kann von grossem Nachtheil sein, indem er zu viel Luft in den Haufen treibt und eine zu starke Verbrennung, also Verlust von Schwefel veranlasst. Wenn er sehr heftig ist, so kann auf der ihm ausgesetzten Seite des Haufens aller Schwefel verbrennen, während auf der andern Seite die Entzündung durch die dorthin getriebene schweflige Säure verhindert wird.

Die Beschaffenheit des schwefelhaltigen Gesteins hat aber auf die Qualität des Produktes Einfluss. Bituminöses Gestein liefert einen faserigen Schwefel von graulich gelber Farbe. Aus staubförmigem Material führt der schmelzende Schwefel feine Gesteinstheile mit sich fort, durch die er verunreinigt wird. Dies kann auch nicht dadurch verhindert werden, dass solches Material mit Thon vermengt in Brode geformt, oder dass es zu oberst im Ofen angebracht wird. Man lässt deshalb auf vielen Schwefelwerken Siciliens Grubenklein und stark verwittertes Gestein unbenutzt, um die Verunreinigung des Produktes und die oben erwähnte Störung der Ausschmelzung zu vermeiden.

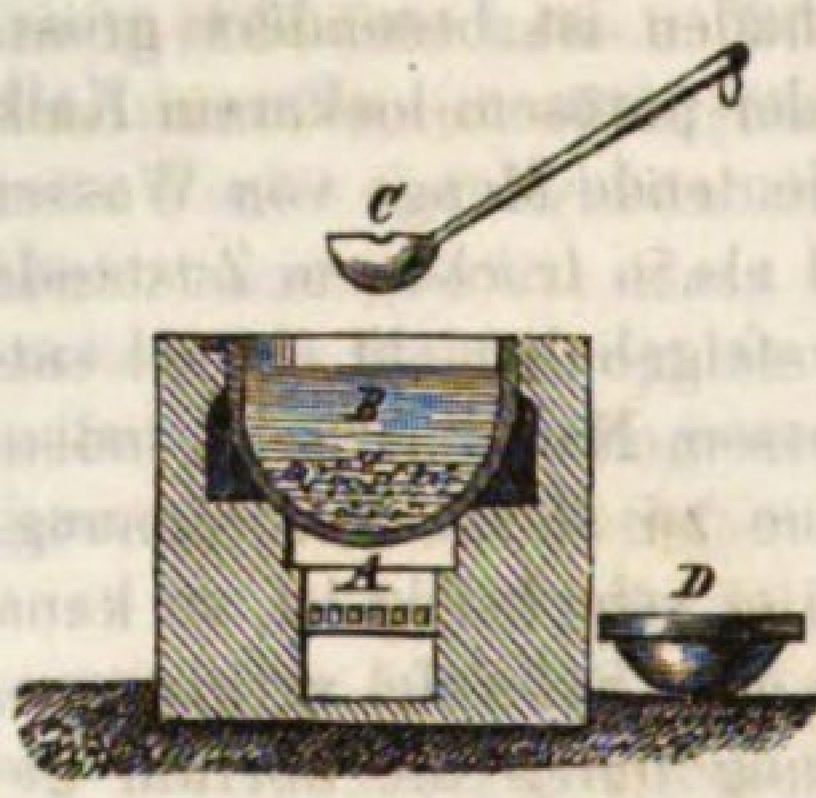
Vorstehend beschriebenes Verfahren des Schwefelausschmelzens hat zwei grosse Schattenseiten. Dieselben sind zu suchen in der Bildung bedeutender Mengen von schwefliger Säure, welche den Betrieb während eines grossen Theils des Jahres nicht gestatten, und in der Unmöglichkeit, die Zuführung der Luft genau zu regeln, was zur Vermeidung grosser Schwefelverluste durchaus nothwendig wäre. Seit 1860 hat der englische Ingenieur Gill Versuche gemacht, welche die Beseitigung beider Fehler bezwecken. Er schmilzt das Gestein in einem hohen geschlossenen cylinderförmigen Ofen (dem von Schwarz in Stockholm construirten schwedischen Verkohlungsofen — vergl. Bd. I. p. 694 — ähnlich) mit Hülfe von hindurchstreichender sauerstofffreier Feuerluft aus, welche durch die Verbrennung von Kohle erzeugt wird. Bis jetzt konnten die technischen Schwierigkeiten, welche der vortheilhaften Durchführung dieser vortrefflichen Idee im Wege stehen, noch nicht überwunden und noch keine praktischen Resultate erzielt werden.

§. 177.

Bei reicherem Schwefelerze und bei Anwendung von durch Auswaschen erhaltenem staubförmigem Schwefel (*talamone*) geschieht das

Ausschmelzen mitunter in gusseisernen Kesseln von 1—2 Kubikmeter Inhalt, welche durch ein auf dem Rost *A* (Fig. 78) befindliches

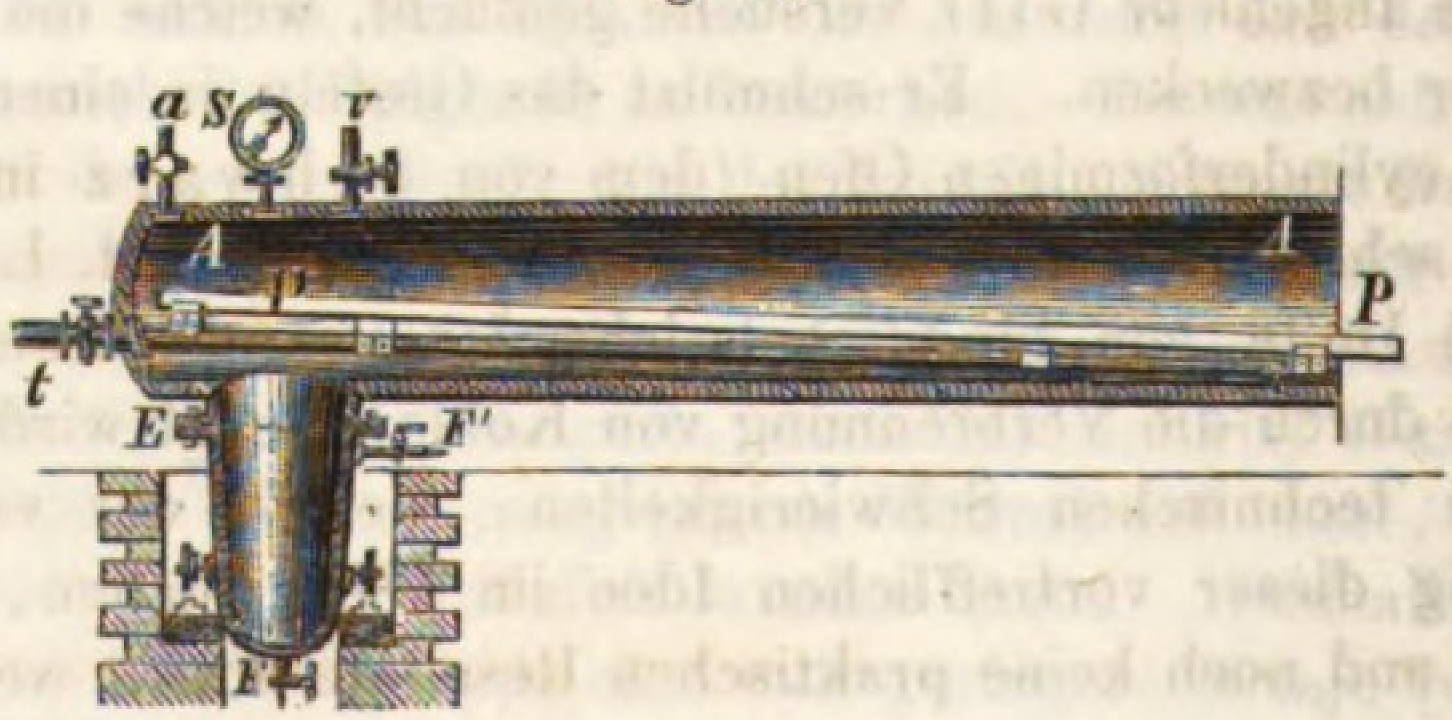
Fig 78.



Kohlenfeuer gelind erhitzt werden. Die Masse wird während des Schmelzens mit einem Eisenstabe umgerührt. Nachdem sie vollständig geschmolzen ist, lässt man die erdigen Theile sich absetzen, schöpft die auf der Oberfläche abgeschiedenen Unreinigkeiten mit dem Löffel *C* ab und giesst den Schwefel zuletzt in eine mit Wasser benetzte Mulde oder in eine Blechpfanne *D*. Die Schwefelmasse wird nach dem Erkalten in Stücke geschlagen und, in Fässer verpackt, in den Handel gebracht. Während des Schmelzens darf die Temperatur 150° nicht überschreiten, um einer Entzündung des Schwefels vorzubeugen.

In jüngster Zeit haben Emil und Peter Thomas ein Verfahren des Aussaigerns des Schwefels aus der Bergart mittelst überhitzten Wasserdampfes angegeben, welches alle Beachtung verdient, obgleich das dem Verfahren zu Grunde liegende Princip das von M. Schaffner (in Aussig) seit Jahren zum Ausschmelzen des aus den Sodarückständen regenerirten Schwefels angewendete ist. Bei Benutzung des Thomas'schen Verfahrens kann man durch schnelles Erhitzen mittelst Wasserdampf von 130° C. in einem Raume von 1 Kubikmeter Inhalt binnen 24 Stunden zehn Saigerungen ausführen und ohne bemerkenswerthen Schwefelverlust und ohne Entwickelung von schwefliger Säure ebenso viel Schwefelerze verarbeiten, als in einer von den in Sicilien gebräuchlichen Calcaronen von 400 Kubikmetern Inhalt. Die beiden Zeichnungen (Fig. 79 und 80) erläutern die Einrichtung des Apparates. In einem

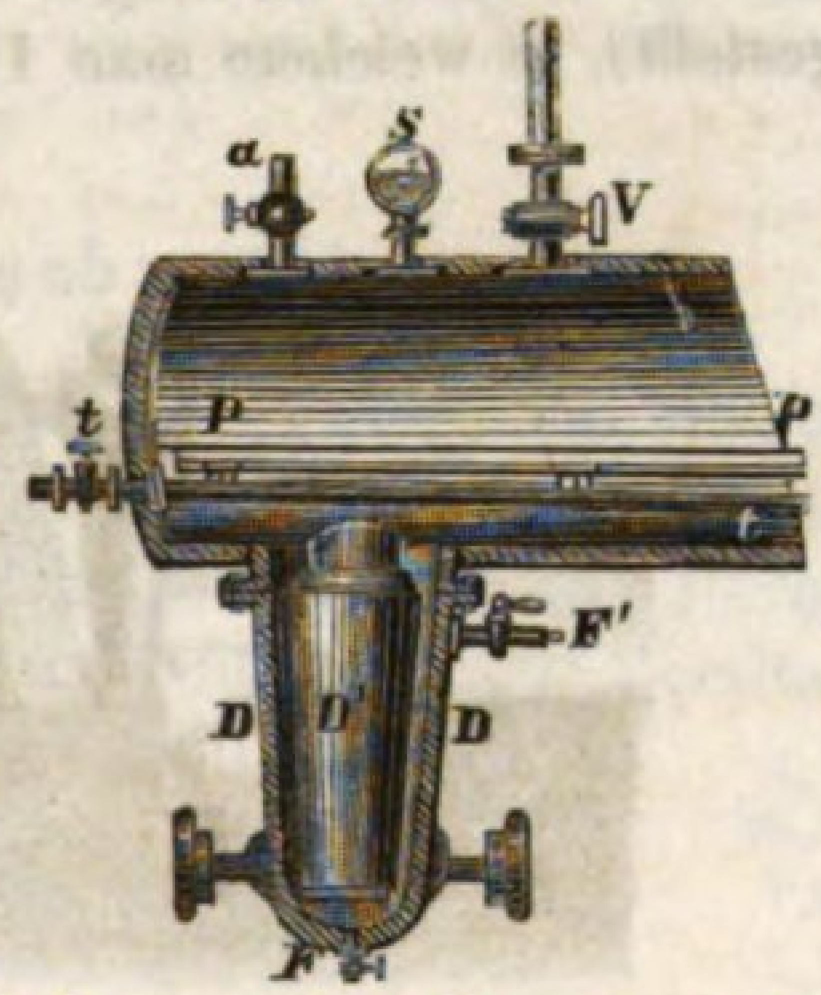
Fig. 79.



aus Eisenblech bestehenden, mit einem Holzmantel umgebenen Cylinder *A* von 80 Centim. bis 1 Meter Durchmesser und 4 bis 6 Metern Länge sind zwei Schienen befestigt, auf welchen die mit dem (zu ziemlich gleich grossen Stücken zerschlagenen) Erze gefüllten Wagen laufen. Das Erz

kommt auf einen den Cylinderwandungen parallelen, aus durchlöchertem Eisenblech bestehenden Mantel zu liegen. Nachdem der Cylinder beschickt worden, nimmt man die über ihn hervorstehenden Enden der Schienen *p*, *p* weg und verschliesst ihn luftdicht mittelst gegliederter, an der Deckelperipherie befestigter Bolzen; dann lässt man durch das Rohr *t*, welches mit dem unter 4 bis 5 Atmosphären Druck geheizten Dampfgenerator in Verbindung steht, zahlreiche Strahlen von Wasserdampf in den Cylinder eintreten, welcher die in demselben enthaltene Luft durch den Hahn *a* austreibt; hierauf lässt man dem Dampf und der Luft durch den Hahn *F* einen schwachen Austritt (sollte dieser gegen Ende der Operation sich verstopfen, so stellt man einen schwachen Zug mittelst des Hahnes *F'* her). Die Temperatur im Innern des Cylinders steigt bald auf 130° C., was man an dem durch das Manometer *S* angezeigten, dieser Temperatur entsprechenden Druck erkennt; der Schwefel schmilzt, saigert aus dem Muttergesteine aus und fliesst in die gleichfalls aus Eisenblech angefertigte, konisch geformte, mit einem Mantel *D*, *D* versehene Vorlage *D'*. Nach Verlauf von einer bis anderthalb Stunden ist das Erz fast schwefelfrei; man öffnet dann den Hahn *V*, durch welchen aller über die atmosphärische Spannung vorhandene Dampf in einen zweiten ähnlichen Cylinder tritt, die Luft aus demselben vertreibt und in dieser Weise eine zweite Operation vorbereitet. Dann schraubt man die Vorlage mit ihrem Mantel ab, so dass sie auf den für sie bestimmten Schienenweg hinab sinkt, schafft sie auf diesem in das Magazin und stürzt den erstarrten Schwefelblock durch Emporheben und Umkehren des konischen Blechgefässes *D'* aus. Hierauf werden die Wagen, welche die Saigerrückstände enthalten, aus dem Cylinder herausgezogen und durch andere, mit frischem Erz beladene ersetzt.

Fig. 80.



§. 178.

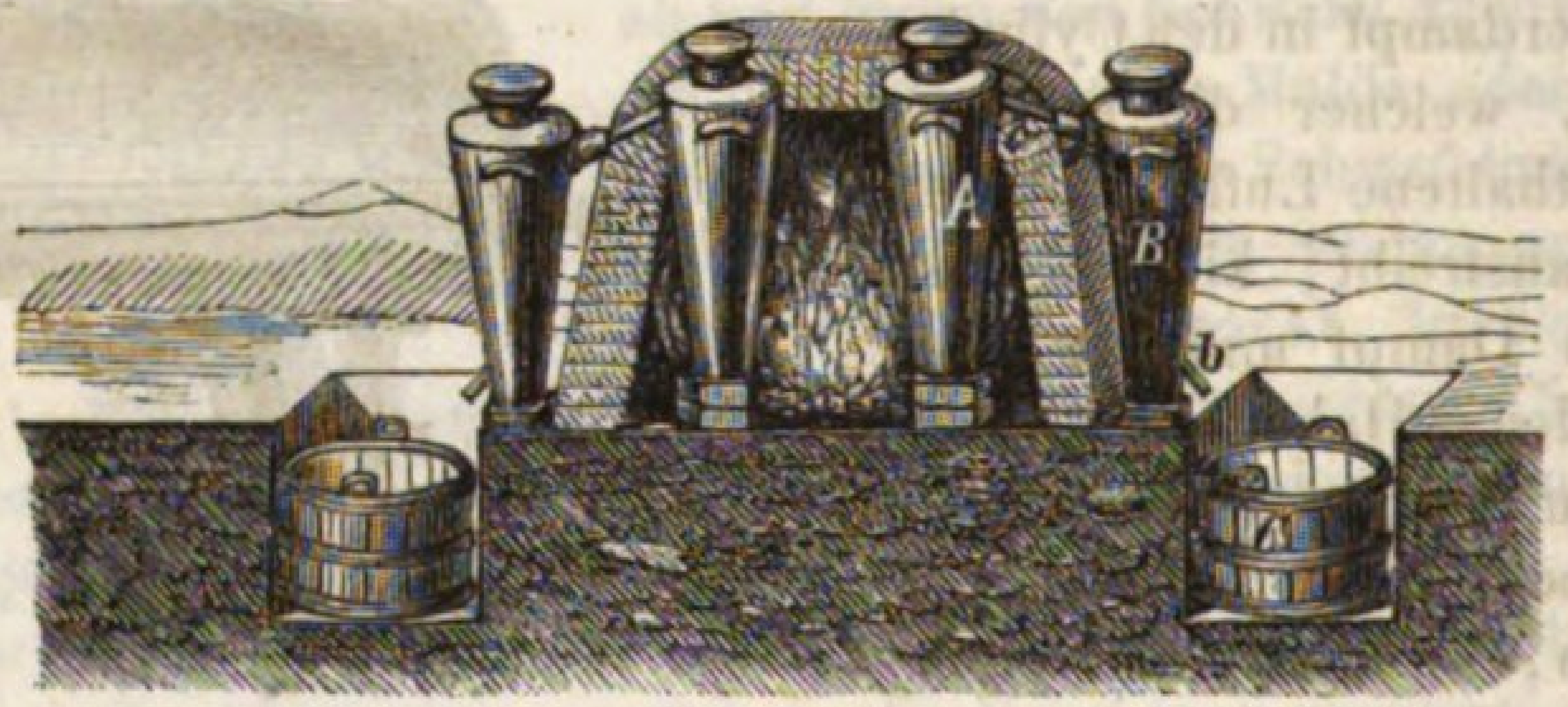
b) Gewinnung des Schwefels aus dem schwefelhaltigen Gesteine durch Lösen des Schwefels in Schwefelkohlenstoff[1]) und ähnlichen Lösungsmitteln und Verdunsten oder Abdestilliren der

1) Die Extraktion des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff ist ausführlich beschrieben in den Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 15.

letzteren ist wol über das Stadium des Versuches nicht hinausgekommen, obgleich unter örtlich günstigen Verhältnissen von diesem Verfahren gute Resultate zu erwarten wären.

c) Die Gewinnung des Schwefels durch Destillation geschah in früherer Zeit meist in irdenen Töpfen. Der dazu angewendete Ofen ist ein langer Galeerenofen (in Fig. 81 im Durchschnitt dargestellt), in welchem man 10—12 Töpfe *A* in zwei Reihen aufstellt.

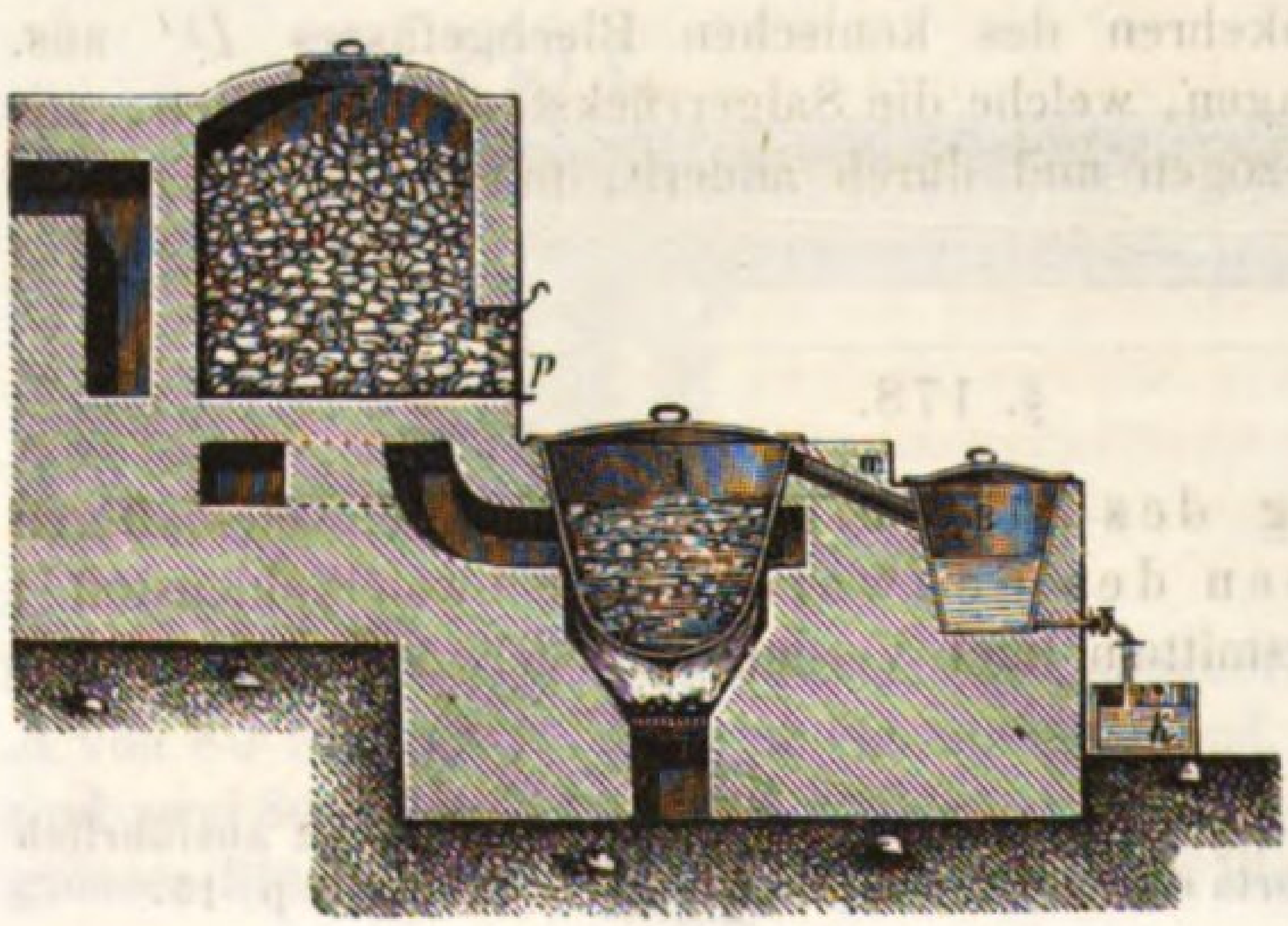
Fig. 81.



Ein jeder Topf fasst 25 Liter und hat oben eine mit einem Deckel verschliessbare Oeffnung, die zum Beschicken und zum Entfernen der Rückstände nach beendigter Destillation dient. Diese Töpfe stehen mit anderen Töpfen *B* ausserhalb des Ofens in Verbindung, die zur Condensation des destillirten Schwefels dienen. Auf 3 Destillirtöpfe kommt ein Condensationstopf. Jeder Topf (mit 25 Kilogr. Gestein beschickt) liefert 7—8 Kilogr. Rohschwefel. Die Operation dauert 7—8 Stunden. Aus den Condensationstöpfen fliesst der Schwefel durch die Hähne *b* in die mit Wasser zum Theil angefüllten Eimer *C*.

Weit rationeller als das vorstehende Verfahren ist die Destillation in Kesseln, die nebst der Vorlage einen wirklichen Destillationsapparat bilden. *A* (Fig. 82) ist ein Kessel aus Gusseisen, welcher nach der Füllung mit Rohmaterial mit einem eisernen Deckel geschlossen wird. Die Art der Heizung und

Fig. 82.



der Weg, welchen die Verbrennungsgase um den Kessel und um den Vorwärmer *D* zurückzulegen haben, ist aus der Zeichnung ersichtlich. Die Schwefeldämpfe entweichen durch das eiserne Rohr *m* in den Condensator *B*, aus welchem der flüssige Schwefel in das Gefäss *k* läuft. Das vorgewärmte Material wird aus *D* durch Hinwegnahme eines Schiebers bei *p* in den mittlerweile entleerten Destillirkessel gebracht.

§. 179.

Raffination des Rohschwefels.

Der entweder durch Ausschmelzen oder durch Destillation erhaltene Schwefel ist der Rohschwefel, der je nach der Methode des Ausbringens oft grosse Mengen erdiger Bestandtheile enthält. Mène erhielt (1867) bei der Analyse sicilianischen Rohschwefels folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4.	5.
Schwefel (in CS_2 löslich)	90,1	96,2	91,3	90,0	88,7
Kohlige Substanz	1,0	0,5	0,7	1,1	1,0
Schwefel (in CS_2 unlöslich)	2,0	—	1,5	2,1	1,7
Kieselsand	2,3	1,5	3,3	2,8	5,5
Kalkstein (bisweilen Cölestin)	4,1	1,8	2,5	3,0	2,8
Verlust	0,5	—	0,7	1,0	0,3

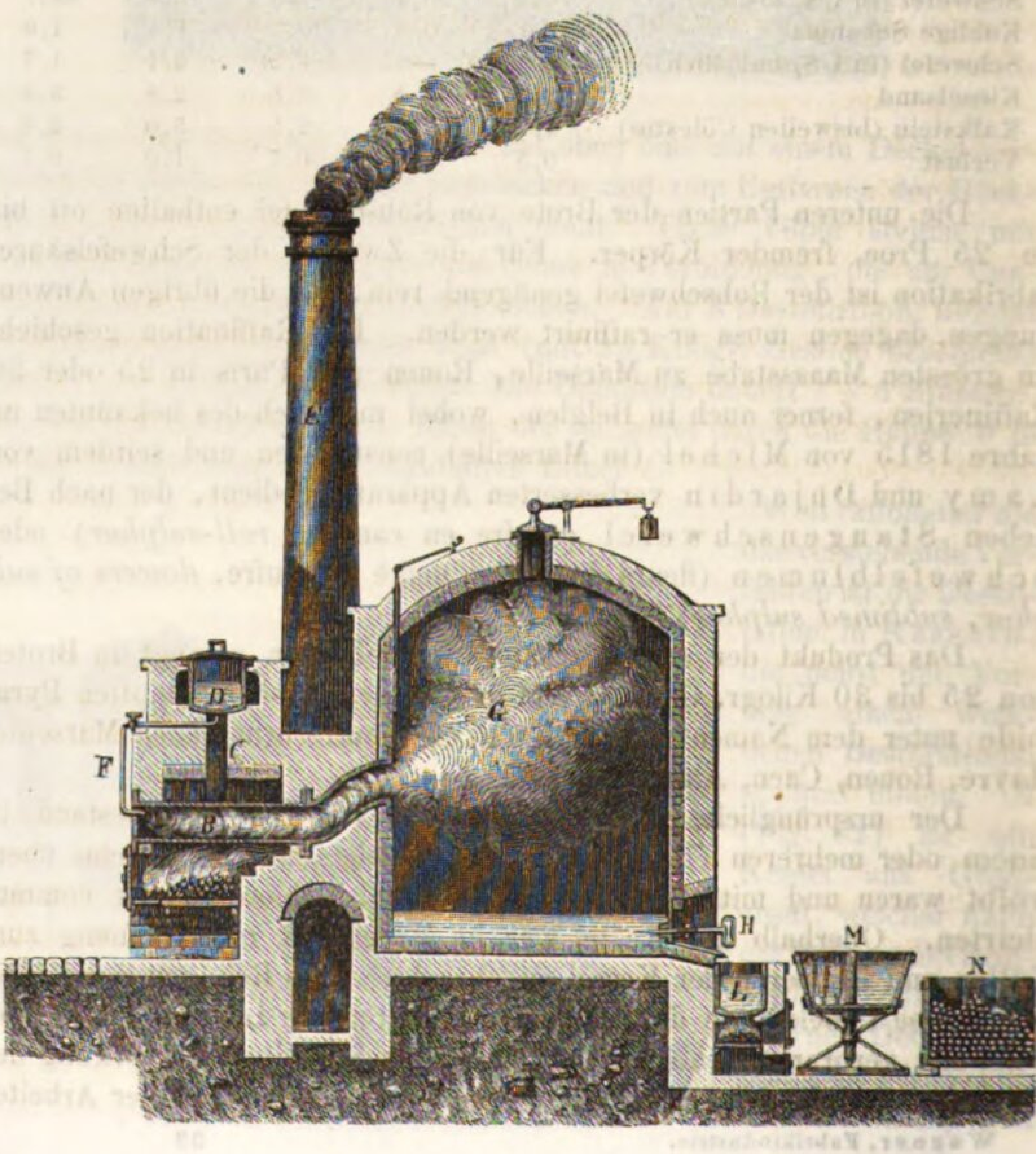
Die unteren Partien der Brote von Rohschwefel enthalten oft bis zu 25 Proc. fremder Körper. Für die Zwecke der Schwefelsäurefabrikation ist der Rohschwefel genügend rein, für die übrigen Anwendungen dagegen muss er raffinirt werden. Die Raffination geschieht im grössten Maassstabe zu Marseille, Rouen und Paris in 25 oder 30 Raffinerien, ferner auch in Belgien, wobei man sich des bekannten im Jahre 1815 von Michel (in Marseille) construirten und seitdem von Lamy und Dujardin verbesserten Apparates bedient, der nach Belieben Stangenschwefel (soufre en canons, *roll-sulphur*) oder Schwefelblumen (fleurs de soufre, neige de soufre, *flowers of sulphur, sublimed sulphur*) liefert.

Das Produkt der sicilianischen Schwefelhütten gelangt in Broten von 25 bis 30 Kilogr. Gewicht und in Form einer abgestumpften Pyramide unter dem Namen Rohschwefel (soufre brut) nach Marseille, Havre, Rouen, Caen, Antwerpen etc.

Der ursprüngliche Raffinationsapparat von Michel bestand in einem oder mehreren eisernen Kesseln, welche mit einem Helm überwölbt waren und mit einer gemauerten Condensationskammer communicirten. Oberhalb der Kessel war im Mauerwerk eine Oeffnung zum Füllen und Entleeren der Kessel angebracht. Das Reinigen der Kessel bot grosse Uebelstände dar, indem die eintretende Luft 10—12 Proc. Schwefel verbrannte, abgesehen von der nachtheiligen Einwirkung der hierbei sich bildenden schwefligen Säure auf die Gesundheit der Arbeiter

und die umgebende Vegetation. Feissat sen. und Parry-Signoret suchten diese grossen Mängel des Michel'schen Apparates dadurch zu beseitigen, dass sie einen Vorwärmekessel anbrachten, aus welchem der Schwefel, nachdem er durch die abgehende Wärme geschmolzen worden war, in die Retorten abfloss, die Schlacken zurücklassend, in welchen allerdings ein nicht unbedeutendes Quantum unausgeschmolzenen Schwefels zurückblieb. Wesentliche Verbesserungen brachte im Jahre 1844 Lamy (Fr. Kuhlmann's Schwiegersohn) an, von denen die wichtigste das Anbringen einer Klappe war, vermittelst welcher der Verbindungskanal zwischen der Retorte und der Condensationskammer gesperrt werden konnte. Die Kessel sind ferner durch Cylinder ersetzt. Dieser Lamy'sche Apparat, welchem man nur den Vorwurf machen kann, dass der flüssige und dampfförmige Schwefel die Fugen der Thüren und Flantschen leicht beschädige, ist Fig. 83 abgebildet. Er besteht

Fig. 83.



wesentlich aus einem oder zwei gusseisernen Cylindern *B*, welche die Stelle einer Retorte vertreten, und einer grossen Kammer *G*, welche als Vorlage dient. Der erste Cylinder *B* wird durch den darunter befindlichen Feuerraum erhitzt. Die Flamme umspielt den Cylinder und entweicht nebst den Verbrennungsgasen durch den Schornstein *E*, nachdem sie vorher durch die Züge *C* einen Theil ihrer Wärme an den Kessel *D* abgegeben hat, in welchem der Schwefel eine vorläufige Reinigung erleidet und durch das Rohr *F* in den Cylinder *B* fliesst. Die Cylinder *B''* münden in die gewölbte Schwefelkammer, welche aus Backsteinen construirt ist. An dem einen Ende der Kammer ist eine (in der Abbildung nicht angegebene) Thüröffnung, welche von Innen durch eine mit Blei überzogene Thür von Eisenblech, von Aussen durch Backsteine geschlossen ist. Am unteren Theile der Kammer ist in einer gusseisernen Platte ein rundes Loch, welches durch eine konische Stange *J*, *H* verschlossen oder geöffnet werden kann. Der durch *H* ausfliessende Schwefel läuft in den Kessel *L*, neben welchen ein in Fächer abgetheilter Drehbottich *M* sich befindet, in welchen der Schwefel in Stangenform gebracht wird; die Schwefelstangen werden bei *N* aufgespeichert.

Soll Stangenschwefel dargestellt werden, so verfährt man auf folgende Weise: Man beschickt einen jeden Cylinder *B*, *B* mit etwa 300 Kilogr. trockenem und möglichst reinem Rohschwefel, lutirt die Schliessdeckel mit Lehm oder einem Brei von Schwefelschlacke und Wasser und erhitzt den einen Cylinder; sobald die Destillation darin bis zur Hälfte vorgeschritten ist, beginnt man mit dem Erhitzen des zweiten Cylinders. Die Verbrennungsgase aus beiden Herden steigern die Temperatur des Kessels *D*, in welchem sich 750—800 Kilogr. Schwefel befinden, dergestalt, dass der Schwefel schmilzt und sich dadurch reinigt, sowol durch Absetzen der schwereren Unreinigkeiten (Sand, Schwefeleisen, kohlensaurer Kalk), als auch durch Verdunstung des darin enthaltenen Wassers und Abscheidung leichter Körper, wie Holzstückchen, an der Oberfläche. Sobald die Destillation des ersten Cylinders vorüber ist, beschickt man ihn von Neuem und zwar aus dem Kessel *D* mit Hülfe des Rohres *F*. Eine Klappe aus Eisenblech, welche durch ein Gegengewicht fast im Gleichgewicht gehalten wird, gestattet der plötzlich ausgedehnten Luft auszutreten. Jede Destillation dauert acht Stunden; man erhält mit den beiden Cylindern in 24 Stunden in sechs Operationen 1800 Kilogr. Schwefel. Da die Temperatur in der Kammer stets über 112° bleibt, so erhält sich der Schwefel darin flüssig. Sobald die Schicht des geschmolzenen Schwefels dick genug ist, zieht man ihn in den kleinen Kessel *L* ab und schöpft ihn in Holzformen *P*, *P* (Fig. 84). Um diese Arbeit zu fördern, nimmt

Fig. 84.



ein Arbeiter die Stangenform aus dem Drehbottich M (Fig. 83), entfernt den darin befindlichen Schwefel und reicht sie einem zweiten Arbeiter, welcher sie wieder füllt und in ein Fach des Drehbottichs stellt. Um den Schwefel aus den Formen zu entfernen, stösst der Arbeiter den etwas konischen Pfropfen O, O' auf, wodurch die Schwefelstange gehoben wird. Die Stangen erkalten bei N (Fig. 82) vollends.

Will man Schwefelblumen darstellen, so ist das Verfahren das nämliche, nur darf die Temperatur in der Kammer 110° nicht überschreiten, weil sonst der Schwefel schmilzt. Um diese niedere Temperatur zu erhalten, nimmt man in dem Zeitraume von 24 Stunden nur zwei Destillationen à 150 Kilogr. vor. Sobald die am Boden der Kammer befindliche Schicht von Schwefelblumen eine Höhe von 50 bis 60 Centim. erreicht hat, öffnet man die Thüre G und schaufelt die Schwefelblumen heraus. Obgleich den Wänden der Kammer Zeit gelassen ist, sich abzukühlen, so zeigt sich doch an den dem Cylinder zunächst liegenden Theilen geschmolzener Schwefel. Wahrscheinlich liesse sich die Operation schneller und regelmässiger ausführen, wenn man die Mittel, wodurch die Abkühlung bewirkt wird, vermehren könnte. Man könnte vielleicht durch die Kammer gusseiserne Röhren führen, durch die kaltes Wasser fliesst; dadurch würde auch eine Verminderung des Umfanges der Kammer ermöglicht werden und die Destillation schneller vor sich gehen können.

Bei der Destillation des Schwefels findet ein Verlust von 11 bis 20 Proc. statt, welcher zum Theil in dem Verbrennen von Schwefel seinen Grund hat. Der grauschwarze Rückstand in den Kesseln führt den Namen Schwefelschlacke (crasse de soufre). Die im Handel sich findenden Schwefelblumen enthalten stets schweflige Säure und Schwefelsäure, wovon man sie zum grössten Theile durch Auswaschen mit Wasser befreien kann.

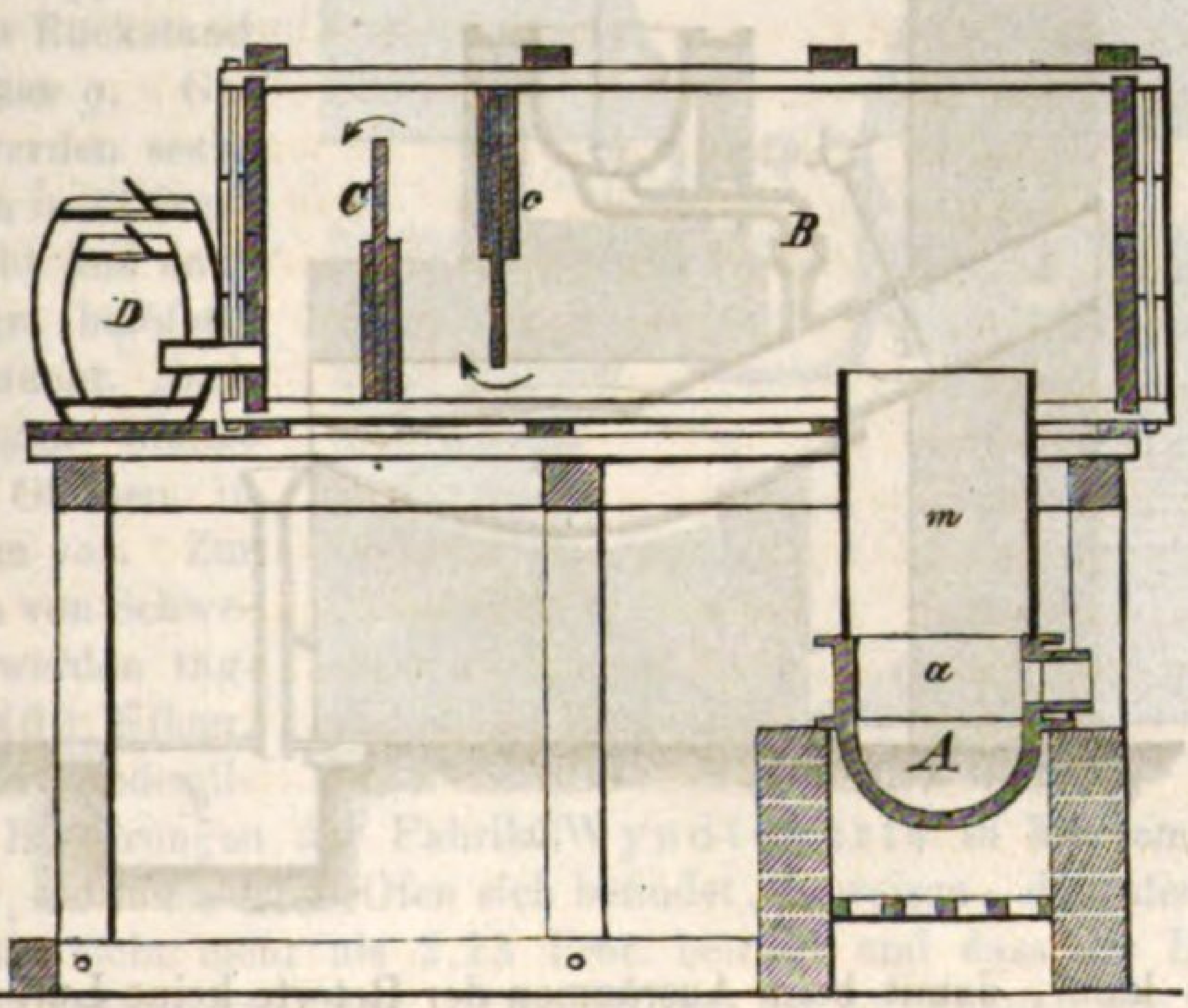
§. 180.

Auf dem Schwefelwerke zu Radoboj bei Krapina in Croatien (Warasdiner Comitat) stellt man auch Schwefelblumen dar. Man verarbeitet dort gelbbraune Schwefelnieren von einem Loth bis zu mehreren Pfunden Schwere, welche in eine braune, mürbe, thonige Masse eingehüllt mit losen Gypskrystallen sich finden. Nach einer Untersuchung von v. Leithner enthalten diese Nieren 95—98 Proc. an reinem Schwefel. Ausserdem verarbeitet man dort (nach Hauch[1]) auch Rohschwefel, der aus Pyriten gewonnen wird. Die Schwefelblumen werden dort auf folgende Weise gewonnen: In einem eisernen Kessel A (Fig. 85) werden gegen 125 Pfd. Rohschwefel bis zur Sublimation

1) Jahresbericht 1866 p. 106.

erhitzt. Auf dem Kessel ruht ein Ring *a* aus Gusseisen, mit einer Thüre zum Einführen des Schwefels versehen, und auf dem Ring ein Blechrohr *m*, durch welches die Schwefeldämpfe in einen aus Blech oder aus Brettern gefertigten Kasten *B* gehen, der mit den Zwischenwänden *C* und *c* versehen ist. Die Vorrichtung *D* mit den beiden Klappen ver-

Fig. 85.



mittelt die Communikation des Kastens oder der Kammer mit der äusseren Luft. Die so erhaltenen Schwefelblumen sind sehr fein und vollkommen säurefrei; nur die in *C* und in der Vorlage *D* sich absetzenden enthalten schweflige Säure und Schwefelsäure. Man erzeugt per Charge aus

125 Pfd. Rohschwefel =	77	Pfd.	Schwefelblumen,
	18	„	Graupen,
	26—25	„	Rückstand.

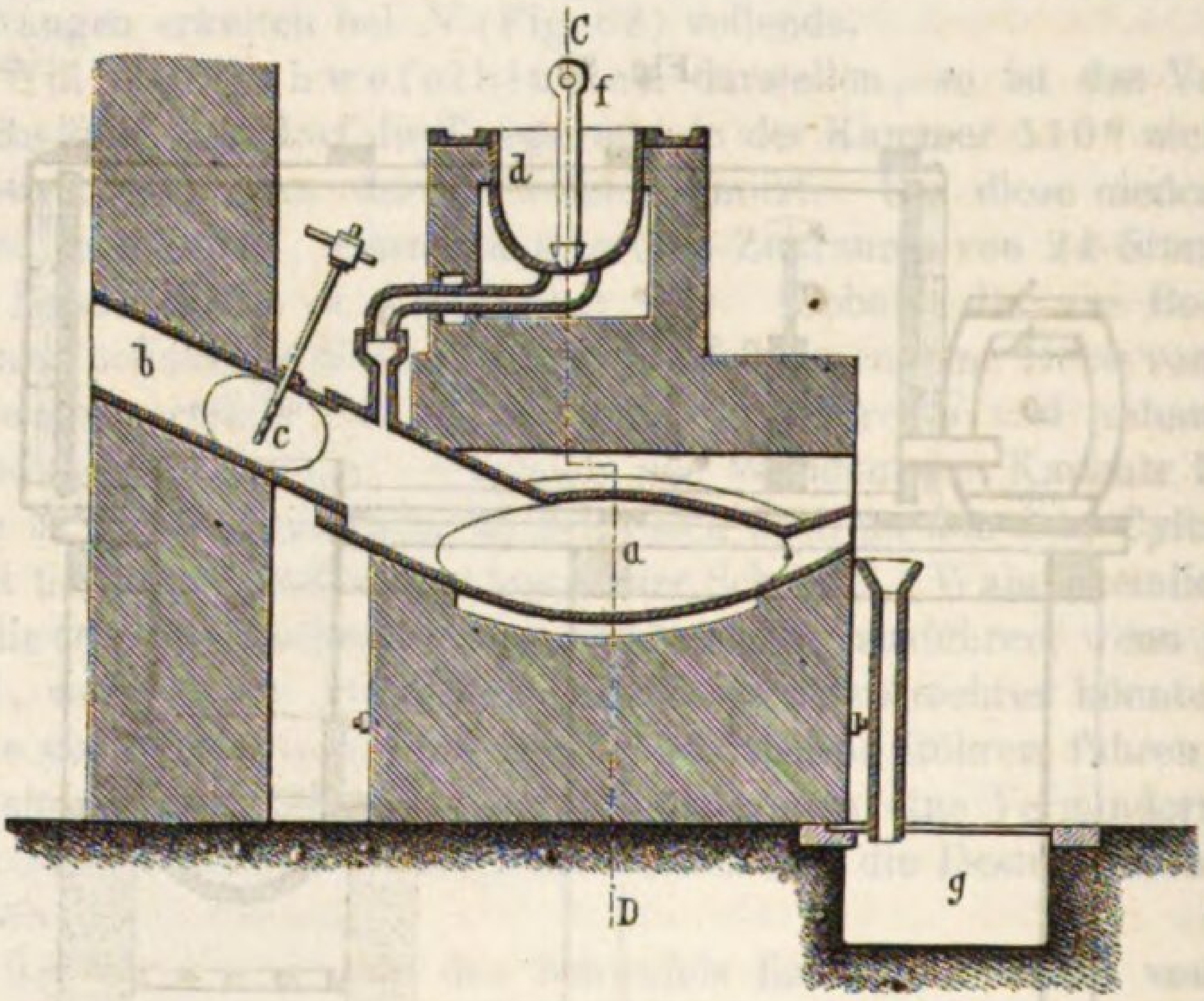
Der eiserne Kessel dauert 3 Jahre. — Auch zu Gross-Luckawetz und Kahr in Böhmen stellt man Schwefelblumen dar.

§. 181.

Wie oben erwähnt ist der von Michel und Lamy herrührende Raffinirapparat nicht ohne Mängel. Es war daher ein grosser Fortschritt, als Dujardin 1854 seinen Apparat construirte, der an vielen Orten und namentlich in den belgischen Schwefelraffiniranstalten an die Stelle der älteren Vorrichtungen getreten ist. Er liefert beste Resultate, sowol unter dem Gesichtspunkt der Kosten, als unter dem der Qualität.

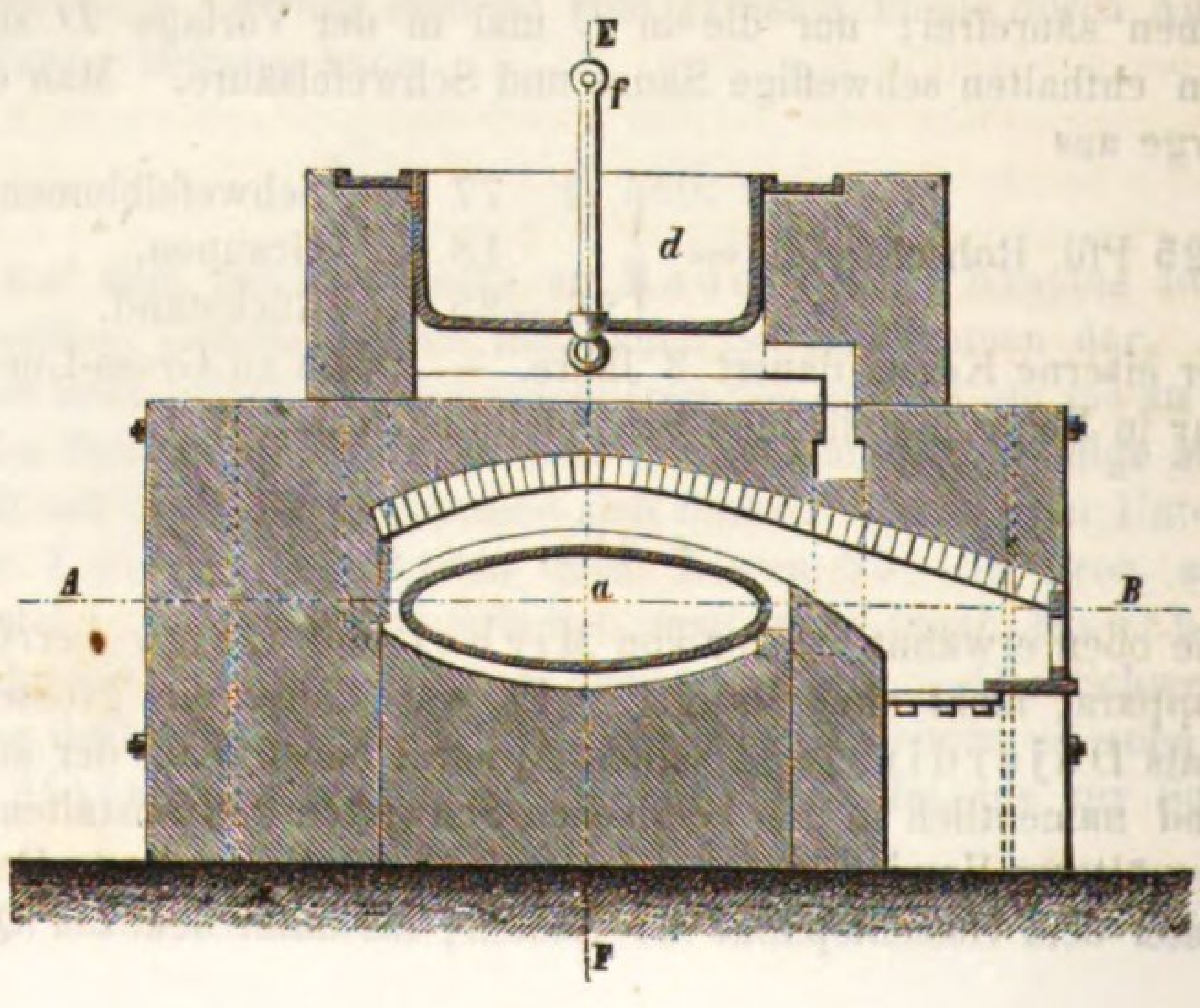
Er besteht aus einer linsenförmigen gusseisernen Retorte *a* (aus einem Stück), Fig. 86, 87 und 88, die mit einem Ansatz *b*, der im Mauerwerk liegt, verbunden ist und welcher durch die Klappe *c* abgeschlossen

Fig. 86.



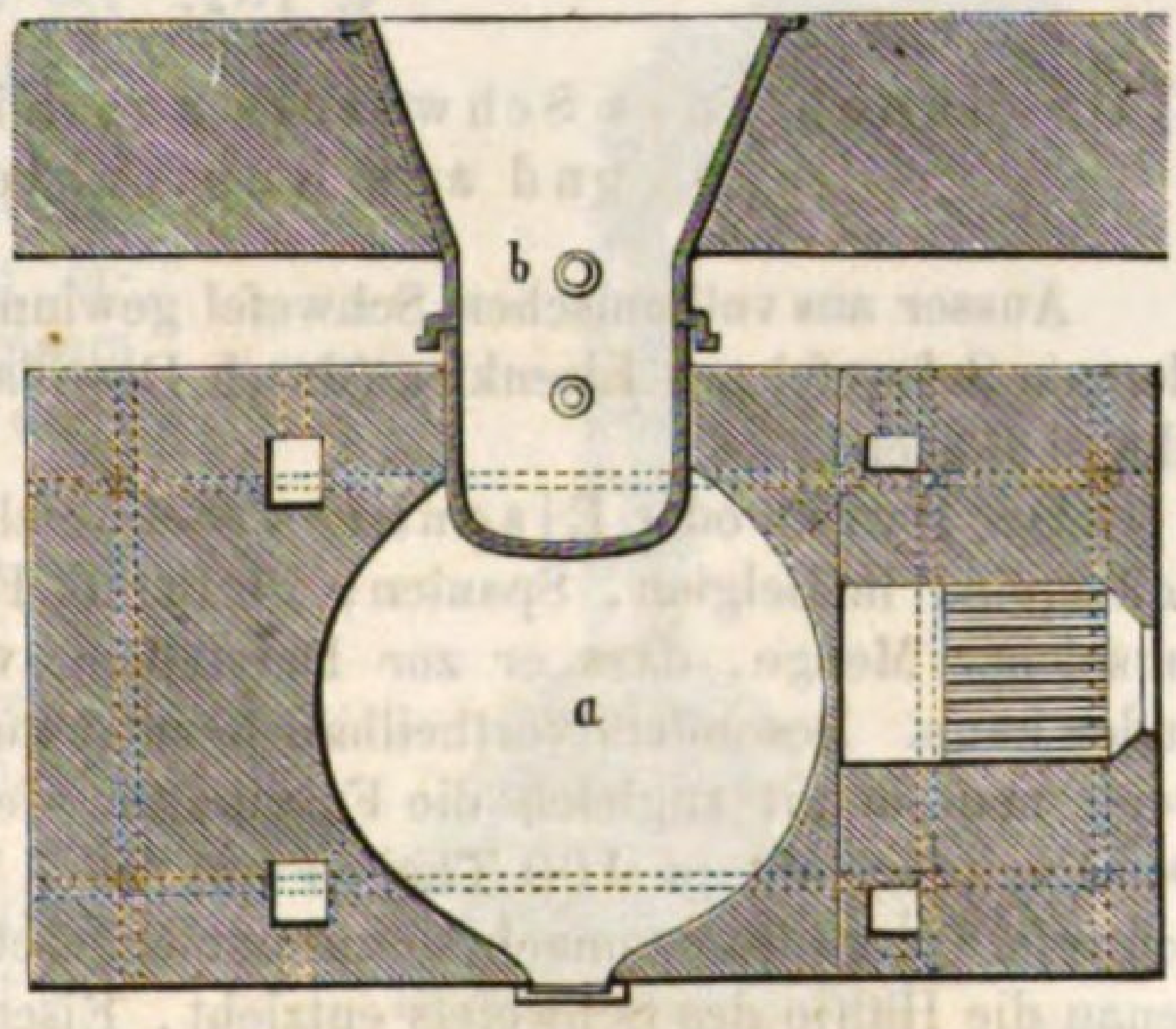
werden kann, damit beim Ausräumen der Retorte keine Luft eintreten könne. Auf dem Herde steht ein ovaler Kessel *d*, der von abgehendem

Fig. 87.



Feuer gewärmt wird und durch das Rohr *e*, das mittelst des Pfropfes geschlossen werden kann, mit der Retorte in Verbindung steht. Dieser Kessel fasst 600 Kilogr. Schwefel, den man, sobald er geschmolzen ist, mit allen Verunreinigungen in die Retorte abfliessen lässt. Ist er nach etwa 4 Stunden verflüchtigt, so schliesst man die Klappe und entleert den Rückstand in das Gefäss *g*. Gewöhnlich werden sechs Operationen in 24 Stunden gemacht und dazu 500 Kilogr. halbfette Kohle gebraucht. Nach 5 — 6 Tagen nimmt man das Giessen in Stangenform vor. Zur Destillation von Schwefelblumen werden täglich nur 400 Kilogr. Rohschwefel abdestillirt. Die Erfahrungen der Fabrik Wyndt-Aerts in Merxem bei Antwerpen, wo ein solcher Ofen sich befindet, beweisen, dass der Gesammtverlust nicht mehr als 2,23 Proc. beträgt und dass die Rückstände völlig schwefelfrei sind. Dies erfolgt bei Anwendung von Rohschwefel, der im Mittel 1,5 Proc. Verunreinigungen enthält, so dass sich der Verlust auf 0,73 Proc. reducirt [1]). In der genannten Fabrik, in welcher dieser Apparat eingeführt ist, werden alljährlich 1,500,000 Kilogr. Schwefel destillirt.

Fig. 88.



Einfacher noch als der vorstehende belgische Apparat ist ein in deutschen Schwefelraffiniranstalten angewendeter, welcher wesentlich aus zwei etwa 2 Meter von einander entfernten gusseisernen Kesseln von 1 Meter Durchmesser und Höhe, sowie aus einer beide Kessel verbindenden Knieröhre besteht. Der eine Kessel steht über einer Rostfeuerung und wird durch einen durch die Knieröhre gehenden Trichter, der fast bis in den flüssigen Schwefel hinabragt, beschickt, während die Rückstände durch eine seitliche Röhre entfernt werden. Die übergetriebenen Schwefeldämpfe condensiren sich in dem zweiten Kessel, der, damit der Schwefel flüssig bleibe, ummauert ist. Aus diesem zweiten Kessel wird der geschmolzene Schwefel durch einen Hahn abgelassen.

1) Vergl. Chandelon's Beschreibung des Raffinirapparates von Dujardin, Jahresbericht 1863 p. 199.

Den Stangenschwefel zieht man den Schwefelblumen in allen Fällen vor, wo es auf grosse Reinheit des Schwefels ankommt, selbst wenn man ihn nur in Gestalt eines feinen Pulvers anwendet, wie z. B. in der Schiesspulverfabrikation.

§. 182.

2) Gewinnung des Schwefels aus Eisenkies oder Pyrit und aus Kupferkies.

Ausser aus vulkanischem Schwefel gewinnt man gegenwärtig grosse Mengen Schwefel aus Eisenkies (durch Destillation) und aus Kupferkies (durch Rösten).

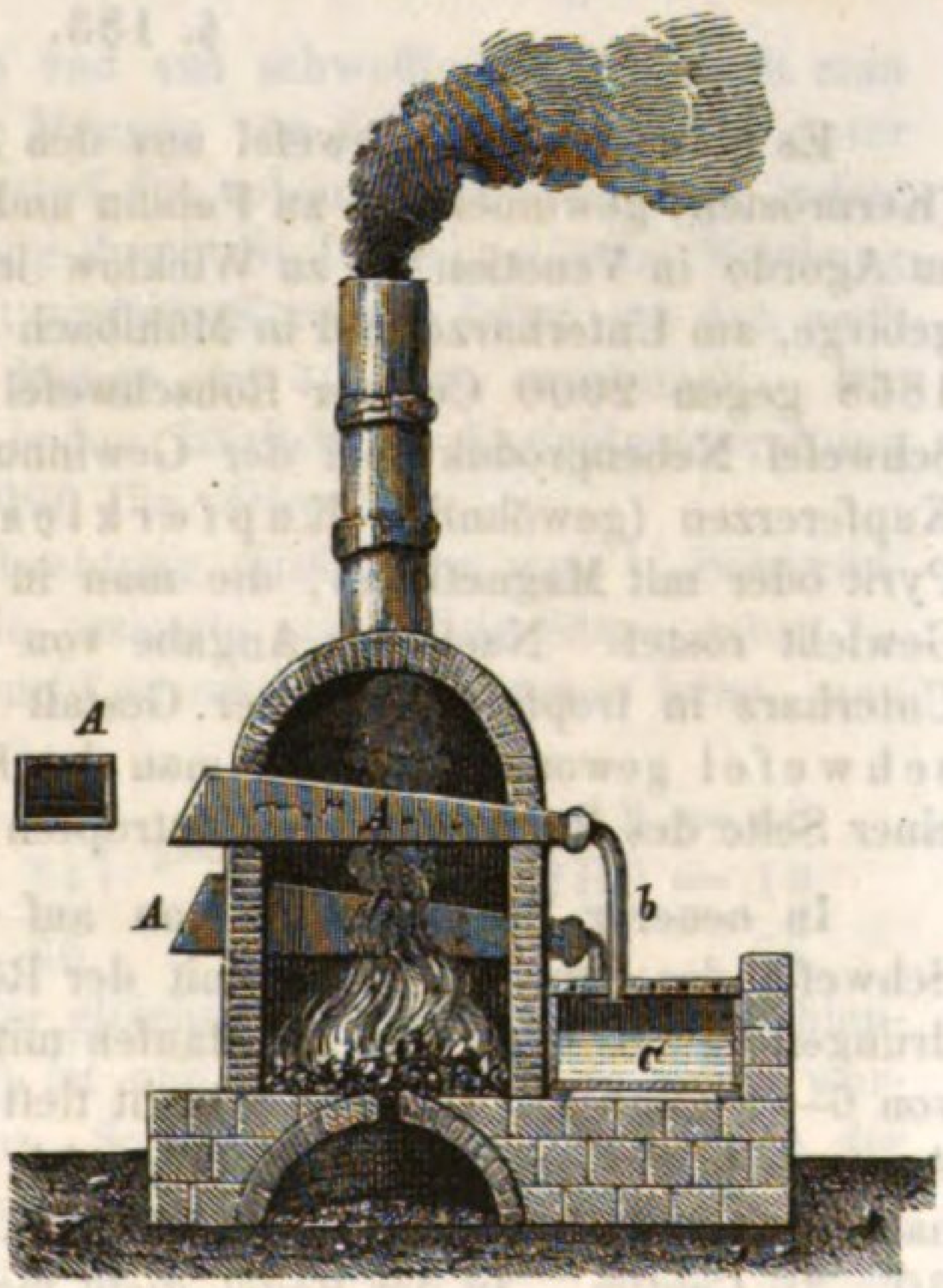
Der Pyrit oder Eisenkies (Schwefelkies, FeS_2) findet sich im Zollverein, in Belgien, Spanien, Portugal, Frankreich, Schweden etc. in solcher Menge, dass er zur Darstellung von Schwefel Anwendung finden kann. Besonders vortheilhaft benutzt man ihn dann auf Schwefel, wenn man damit zugleich die Fabrikation des Eisenvitriols verbindet. Der Pyrit besteht in 100 Theilen aus 46,7 Th. Eisen und 53,3 Th. Schwefel [1]) und ist demnach so zusammengesetzt, dass, wenn man ihm genau die Hälfte des Schwefels entzieht, Eisen und Schwefel in einem solchen Verhältniss mit einander verbunden zurückbleiben, dass durch Oxydation dieser Verbindung Eisenvitriol sich bildet. Der Schwefelkies kann mithin 26,65 Th. Schwefel verlieren, ohne dadurch zur Eisenvitrioldarstellung untauglich zu werden. Wollte man jedoch die Hälfte des in dem Schwefelkies enthaltenen Schwefels durch Erhitzen austreiben, so würde eine Temperatur anzuwenden sein, bei welcher das zurückbleibende Einfach-Schwefeleisen schmelzen, sich in die zur Destillation angewendeten Thoncylinder ziehen und dieselben zerstören würde. Man begnügt sich deshalb, nur 13—14 Proc. Schwefel aus dem Schwefelkies durch Erhitzen abzuscheiden, wobei der Rückstand pulverförmig bleibt und die Destillationsgefässe nicht angreift.

Das übliche Verfahren der Darstellung von Schwefel aus dem Pyrit durch Destillation ist folgendes: Man erhitzt den Kies in konischen Röhren aus feuerfestem Thon *AA*, welche, wie Fig. 89 zeigt, geneigt über einer Feuerung liegen. Die untere Oeffnung wird mit einer siebähnlich durchlöcherten Scheibe aus gebranntem Thon verschlossen, welche den Schwefelkies herabzufallen verhindert und doch dem ausgeschmolzenen Schwefel entweder im flüssigen Zustande oder als Schwefeldämpfe Austritt gestattet. An diesem Ende befindet sich eine thönerne Röhre *b*, durch welche der Schwefel in eine mit Wasser versehene Vor-

1) Die im Handel vorkommenden Pyrite enthalten 44—49 Proc. Schwefel und meist (0,02—0,15 Proc.) Arsen neben kleinen Mengen von Thallium. Vergl. Jahresbericht 1868 p. 163 u. 164.

lage *C* gelangt. Die konischen Röhren, die in der Regel in einer Anzahl von 24 in einem Galeerenofen neben einander liegen, werden mit gröblich gepochtem Schwefelkies beschickt, mit auflutirten Thonplatten verschlossen und dann erhitzt. Zu Altsattel und Davidsthal in der Nähe von Karlsbad giebt man in jede Röhre 25 Pfd. Schwefelkies, zu deren Destillation acht Stunden erforderlich sind. In einem Ofen (Schwefeltreibofen) mit 24 Röhren werden wöchentlich 126 Ctr. Schwefelkies destillirt; die Ausbeute beträgt gegen 17 Ctr., ungefähr 14 Proc. entsprechend.

Fig. 89.



Während der Revolutionskriege, wo keine Zufuhr von sicilianischem Schwefel stattfinden konnte, errichtete Dartigues bei Namur eine Fabrik von Schwefel aus Schwefelkies mit dem modificirten Verfahren, dass die Röhren, die zur Destillation des Schwefelkieses dienten, nicht konisch, sondern cylindrisch und nicht geneigt, sondern horizontal eingesetzt waren.

Der in den Destillirröhren zurückbleibende Schwefelabbrand (dem Magnetkies ähnlich zusammengesetzt) wird zur Fabrikation von Eisenvitriol und rauchender Schwefelsäure benutzt.

Der in der Vorlage befindliche Rohschwefel ist von graugrüner oder auch orangegelber Farbe und wird durch Schmelzen, wobei sich die Unreinigkeiten zu Boden setzen, zum Theil gereinigt; der so erhaltene Schwefel kommt in Stücken als geschmolzener Schwefel in den Handel. Crookes fand in spanischem Pyritschwefel bis zu 0,29 Proc. Thallium. Der Arsengehalt macht zuweilen bis zu 0,35 Proc. aus. Um ihn von beigemengtem Schwefelarsen zu befreien, läutert man ihn durch Destillation aus gusseisernen Kolben, welche etwa einen Centner fassen; auf den Kolben befinden sich Helme aus gebranntem Thon, in welchen sich nach beendigter Destillation das Arsenik als Realgar oder als Operment vorfindet. Die Helme münden in am Boden durchlöcherte Töpfe, aus welchen der Schwefel in ein untergestelltes Gefäss fliesst.

Der Rückstand von der Läuterung des Rohschwefels ist der Rossschwefel (*Sulfur caballinum*), welcher in der Thierheilkunde Anwendung findet.

§. 183.

Es lässt sich der Schwefel aus den Kiesen auch durch Röstung (Kernrösten) gewinnen, so zu Fahlun und Oester-Silfberg in Schweden, zu Agordo in Venetien[1]), zu Wicklow in Irland, im sächsischen Erzgebirge, am Unterharze und in Mühlbach (Salzburg), wo man im Jahre 1868 gegen 2000 Centner Rohschwefel producirte. Hierbei ist der Schwefel Nebenprodukt bei der Gewinnung des Kupfers aus kiesigen Kupfererzen (gewöhnlich Kupferkies, Cu_2S, Fe_2S_3, gemengt mit Pyrit oder mit Magnetkies), die man in Haufen von etwa 5000 Ctr. Gewicht röstet. Nach der Angabe von Schlüter wurde früher am Unterharz in tropfsteinähnlicher Gestalt der sogenannte Jungfernschwefel gewonnen, indem man den Schwefel aus einer Oeffnung in einer Seite des Rösthaufens heraustropfen liess.

In neuerer Zeit verfährt man auf folgende Weise: Sobald der Schwefel das Grubenklein, womit der Rösthaufen bedeckt ist, durchdrungen hat, bedeckt man den Haufen mit altem Röststaub in der Dicke von 6—9 Centim. In diese Schicht tieft man Löcher aus, welche zum Ansammeln des geschmolzenen Schwefels bestimmt sind. Diese Löcher haben eine Tiefe von 21—24 Centim. und einen Durchmesser von 30—36 Centim. In der Regel giebt man einem Rösthaufen 25 gleich grosse Löcher. Der sich darin in Gestalt einer zähflüssigen Masse ansammelnde Schwefel wird täglich 2—3 mal ausgeschöpft und in einem Behälter mit kaltem Wasser zum Erstarren gebracht. Ein Rösthaufen von 5000 Ctr. Erz brennt gegen 6 Monate und giebt täglich durchschnittlich 20 bis 25 Pfd. Schwefel, im Ganzen daher 36 bis 45 Ctr. Manchen Tag erhält man fast keine Ausbeute, manchen dagegen eine überaus grosse. Diese Verschiedenheiten sind von der Jahreszeit, der Witterung und der Richtung des Windes abhängig. Am Harz hat man gefunden, dass im Frühjahr und Herbst bei West- und Nordwestwind die grösste Schwefelausbeute erfolgt. In Chessy in Frankreich ist dagegen der Nordwind am vortheilhaftesten.

Man hat auch bei dem Rösten der Kupferkiese in Stadeln den Schwefel in Kammern zu condensiren gesucht, ohne dadurch ein ökonomisch vortheilhaftes Resultat zu erzielen.

1) Die Theorie des Kernröstens siehe Percy-Knapp, Metallurgie, 1862 Bd. I p. 373.

§. 184.

3) Gewinnung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff und aus schwefliger Säure.

Aus Schwefelwasserstoffgas und aus schwefliger Säure stellt man gegenwärtig nicht unbedeutende Mengen von Schwefel dar. So unter anderem aus dem Schwefelwasserstoff des rohen Steinkohlengases, indem man dasselbe behufs der Reinigung durch die Laming'sche Mischung (ein Gemenge von Eisenoxyd mit porösen Körpern) leitet, wo sich nach und nach der Schwefel bis zur Menge von 40 Proc. ansammelt. Die Steinkohlenmenge, welche in London jährlich zur Leuchtgasbereitung Anwendung findet, enthält 200,000 Ctr. Schwefel.

Dumas[1]) machte die Beobachtung, dass, wenn man $^1/_3$ Schwefelwasserstoffgas verbrennt und die erzeugte schweflige Säure nebst $^2/_3$ Schwefelwasserstoffgas in eine feucht zu erhaltende Kammer leitet, man fast allen Schwefel erhalten könne:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Schweflige Säure } SO_2 & = 32 \\ \text{Schwefelwasserstoff } 2\,SH & = 34 \\ \hline & 66\end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{ll}\text{Schwefel } 3\,S & = 48 \\ \text{Wasser } 2\,HO & = 18 \\ \hline & 66\end{array}\right.$$

Die Reaktion (wobei von der gleichzeitig entstehenden Pentathionsäure Umgang genommen wurde) ist nun häufig zu Grunde gelegt worden, um den Schwefel aus Gyps, Schwerspath, dem Rückstande der Sodafabrikation wieder zu gewinnen. Das Verfahren kommt bei allen Vorschlägen darauf hinaus, dass man z. B. Schwerspath durch Glühen mit Kohle zu Schwefelbarium reducirt, letzteres mit Salzsäure übergiesst, um auf der einen Seite Chlorbarium, auf der anderen Schwefelwasserstoffgas zu erhalten, welches man entweder zum Theil verbrennt und dann, nach obiger Reaktion, durch unverbrannten Schwefelwasserstoff in Schwefel überführt oder das Schwefelwasserstoffgas sofort in Wasser leitet, in welches zugleich schwefligsaures Gas, durch Rösten von Schwefelkies erzeugt, geleitet wird.

Durch eine ähnliche Reaktion erhält man auch Schwefel (vegetabilischen) als Nebenprodukt bei der Darstellung der Kalisalze und des Jods aus den Seealgen oder Tangen (vergl. Seite 47). In der Jodfabrik von Paterson in Glasgow erhält man bei der Verarbeitung des Kelp jährlich 2000 Ctr. Schwefel.

In neuerer Zeit sucht man, theils mit, theils ohne Erfolg, Schwefel durch Leiten von schwefliger Säure (die man durch Rösten von Schwefelmetallen erhalten) durch glühende Kohlen oder Koks darzustellen ($SO_2 + C = CO_2 + S$). Auf diese Weise erhält man beim

1) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie Bd. II p. 491.

Rösten der Zinkblende z. B. zu Borbeck bei Essen namhafte Mengen von Schwefel.

§. 185.

4) Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen.

Wie Seite 262, 281 und 296 ausführlich erörtert, liefert das Leblanc'sche Sodaverfahren, wenn man von der Kryolithsoda und von der bei der Darstellung des Conversionssalpeters auftretenden Soda absieht, trotz der unzähligen Versuche, dasselbe durch andere Methoden und Processe zu ersetzen, noch immer beinahe ausschliesslich die ungeheuren Mengen von Soda, Aetznatron und Bicarbonat, welche gegenwärtig verbraucht werden, und dasselbe hat, seitdem es vor ungefähr 80 Jahren von seinem berühmten Erfinder eingeführt worden, eine wesentliche Abänderung kaum erlitten. Diesen Vorzug vor allen anderen bekannt gewordenen Processen verdankt Leblanc's Methode unzweifelhaft grossentheils der Erzeugung der Sodarückstände (marc de soude, *Soda-waste*) — vergl. Seite 347 —, insofern diese eben die werthvolle Eigenschaft besitzen, sich von dem in der Rohsoda enthaltenen Alkali durch das Auslaugen leicht und vollständig trennen zu lassen. Gleichwol sind diese Rückstände stets als die grösste Schattenseite dieses so wichtigen Zweiges der chemischen Industrie betrachtet worden. Die grosse Menge von Schwefel, welche in die Fabrikation eingetreten, ist in diesen Rückständen untergegangen und zwar der Art, dass nach einer Mittheilung von A. Oppenheim der in der grossen Sodafabrik von Dieuze in den festen Rückständen aufgespeicherte Schwefel auf $3^3/_4$ Millionen Franken geschätzt wird. Jede Tonne Alkali giebt nicht weniger als $1^1/_2$ Tonnen trockenen Rückstand und die auf diese Weise erzeugten enormen Massen werden gewöhnlich in der Nähe der Fabriken aufgehäuft, wo sie oft ganze Berge von beträchtlicher Höhe bilden. Diese Rückstände entwickeln, zumal bei heissem Wetter, bedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff, diesem so höchst schädlichen und unangenehmen Gase, welches die Bewohner der Nachbarschaft in der nachtheiligsten Weise belästigt; überdies werden aus ihnen durch den Regen und durch die mit den Halden in Berührung kommenden Tagewässer grosse Quantitäten einer mehr oder weniger intensiv gelb gefärbten, Calciumsulfuret und Calciumpolysulfuret enthaltenden Flüssigkeit ausgelaugt, welche das Wasser aller Brunnen und Wasserläufe, zu denen sie Zutritt hat, vergiftet. Diese sehr bedeutenden Uebelstände werden durch den Gehalt der Rückstände an Schwefel bedingt, welcher nicht weniger als 80 Proc. der gesammten, bei der Sodafabrikation verwendeten Schwefelmenge beträgt und offenbar einen sehr grossen Verlust repräsentirt. Alle Versuche und Anstrengungen, diesen Schwefel auf einfache und billige Weise wieder zu gewinnen und damit die Schädlich-

keit, ja Gefährlichkeit dieser Rückstände für das Allgemeinwohl zu beseitigen, sind bis vor Kurzem gescheitert, obgleich viele ausgezeichnete Chemiker und intelligente Techniker diesem wichtigen Gegenstande seit 30 bis 40 Jahren viel Zeit und Geld geopfert haben. Unter diesen Männern nimmt William Gossage[1]), dessen Arbeiten man so manche wichtige Verbesserung in der Sodafabrikation verdankt, einen der ersten Plätze ein. Sehr zahlreiche Methoden zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen sind beschrieben und patentirt worden; jedoch war es bis auf die neueste Zeit durch keine derselben gelungen, die hauptsächlichste praktische Schwierigkeit der Frage — die Behandlung so bedeutender Rückstandsmengen ohne zu grossen Aufwand von Arbeit und Geld — zu überwinden.

Erst seit wenigen Jahren wird Schwefel aus Sodarückständen in regelmässigem Betriebe gewonnen und zwar nach drei verschiedenen Verfahren von L. Mond, von Max Schaffner und von P. W. Hofmann. Die Schwefelregeneration machte seitdem so rasche Fortschritte, dass zur Pariser Ausstellung 1867 nicht weniger als sieben Fabriken Proben von solchem aus Alkalirückständen dargestellten Schwefel eingesendet hatten, welcher nach den drei verschiedenen Methoden regenerirt worden war. Alle diese Methoden beruhen auf demselben Principe, nämlich auf der Umwandlung der in den Rückständen enthaltenen unlöslichen Calciumsulfurete in lösliche Verbindungen vermittelst einer Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff, Auslaugen der oxydirten Masse und Fällung des in die Laugen übergegangenen Schwefels durch eine starke Säure, wozu in der Praxis selbstverständlich Salzsäure verwendet wird.

Dieses Princip wurde bereits von W. H. Leighton in dem Patente näher erörtert, welches ihm im October 1863 auf ein verbessertes Verfahren zur Umwandlung des schwefelsauren Natrons in kohlensaures Natron ertheilt wurde, indem er in der Patentbeschreibung vorschlägt, die Rückstände an der Luft liegen zu lassen, bis sie sich erhitzen und zu rauchen oder zu dampfen beginnen, sie dann auszulaugen und den Schwefel aus der Lauge durch Salzsäure niederzuschlagen. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dass er sein Verfahren jemals zur praktischen Ausführung gebracht hat, da sich eine weitere Notiz über dasselbe, mit Ausnahme des Patentregisters, nirgends findet. Im Jahre 1852 nahm W. S. Losh ein Patent auf eine Methode zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natron durch Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die in Haufen lagernden Sodarückstände, Auslaugen der letzteren, Versetzen der Lauge mit kohlensaurem Natron und Krystallisirenlassen der Flüssigkeit. Dieses Verfahren wurde später auf den Walker Alkaliwerken bei Newcastle mit günstigem Erfolge angewendet; denn diese

1) W. Gossage, A History of the Soda Manufacture, Liverpool 1853.

Fabrik producirte wöchentlich ungefähr 6 Tonnen unterschwefligsaures Natron. Als um das Jahr 1860 auf Veranlassung von Dr. Guckelberger in Ringenkuhl bei Cassel Untersuchungen der verschiedenen von Gossage u. A. zur Wiedergewinnung des Schwefels empfohlenen Methoden ausgeführt wurden, zog das Patent von Losh die Aufmerksamkeit des damals in Ringenkuhl beschäftigten Chemikers Ludwig Mond (aus Cassel und Schüler von Kolbe und Bunsen) auf sich, und er unternahm sofort eine Reihe von Versuchen, um zu ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen eine solche Quantität unterschwefligsauren Kalks durch Oxydation der Sodarückstände erzeugt werden könne, dass die Extraktion des Schwefels aus diesem Kalksalze und seine Wiedergewinnung mittelst Salzsäure räthlich und im Grossen ausführbar erscheint. Er fand sehr bald, dass die Bildung löslicher Schwefelverbindungen in den Rückständen nur bis zu einem gewissen Maximalquantum stattfindet, indem durch Auslaugen nur ungefähr 5 Proc. Schwefel von dem trockenen Rückstande extrahirt werden können und dass dieses Quantum bei längerer Einwirkung der Luft abnimmt. Wenn jedoch diese löslichen Verbindungen ausgelaugt und die Rückstände zum zweiten Male oxydirt wurden, so liess sich eine gleiche Schwefelmenge gewinnen und diese Behandlung konnte selbst zum dritten Male mit Vortheil wiederholt werden.

§. 186.

α) L. Mond's Regenerationsverfahren.

Die von L. Mond[1]) auf Veranlassung von Guckelberger in Ringenkuhl zu seinen ersten Regenerationsversuchen benutzten Rückstände zeigten sich nach dem Auslaugen, welches nach einem besonderen, später aufgegebenen Verfahren ausgeführt wurde, so dicht, dass alle Bemühungen, sie in Haufen gelagert oder mittelst Hindurchpressen von Luft zu oxydiren, vergeblich waren, so dass er sich genöthigt sah, dieselben in dünnen Schichten auf schräg stehenden Bühnen der Einwirkung der Atmosphäre auszusetzen. Dieses Verfahren wurde in Frankreich im December 1861, in England im August 1862 patentirt und nach demselben wurden in einer Sodafabrik bis zu 12 Proc. Schwefel im Grossen gewonnen. Als L. Mond im Herbste 1863 nach England übersiedelte, fand er indessen sehr bald, dass hier das in Rede stehende Verfahren bei der ungeheuren Menge der zu behandelnden Rückstände, sowie bei den hohen Arbeitslöhnen ganz unausführbar sei und dass die dichte Beschaffenheit der Rückstände, welche man durch die in den

1) Herr Ludwig Mond (in Widnes, Lancashire) war so gefällig, mir obige Notizen über sein Regenerationsverfahren zukommen zu lassen. 7. Mai 1869. W.

dortigen Fabriken allgemein übliche vortreffliche Auslaugemethode der Rohsoda erhält, ein weit einfacheres Verfahren gestattet. Man versuchte nun — wie es scheint M. Schaffner früher als L. Mond — diese Rückstände durch Hindurchpressen von Luft zu oxydiren, und dies gelang so gut, dass die zur Oxydation und zum Auslaugen erforderliche Zeit, wozu früher 6 bis 8 Wochen nöthig gewesen waren, sich sehr bald auf 60 bis 80 Stunden reduciren liess, überdies eine Handarbeit fast ganz unnöthig wurde, indem die Operationen in derselben Kufe vorgenommen werden, in welcher der Rückstand erzeugt wird, ohne dass diese Kufe irgendwie transportirt zu werden braucht.

Diese Verhältnisse führten zu dem verbesserten Mond'schen Regenerationsverfahren, welches am 8. September 1863 in England patentirt ward, seit welcher Zeit Veränderungen in den Grundzügen des Processes nicht eingeführt worden sind.

Anstatt der beim Auslaugen der Rohsoda gewöhnlich benutzten Batterien von vier Kufen (vergl. Seite 315) wendet man solche von 10—12 Stück an, welche in der üblichen Weise durch Röhren so mit einander verbunden sind, dass die Sodalauge von dem Boden der einen Kufe in den oberen Theil der zunächst stehenden läuft; durch besondere mit Hähnen versehene Röhren kann die schwefelhaltige Lauge von dem Boden jeder Kufe in den oberen Theil jeder anderen Kufe der Batterie hinein geleitet werden. Ausserdem sind die Kufen mit besonderen Hähnen versehen, mittelst deren die Schwefellauge in Sümpfe oder Klärkästen geleitet wird. Die unteren Theile der Kufen stehen mit einem Ventilator in Verbindung, welcher durch Röhren, die zur Regulirung der hindurchströmenden Luftmenge mit Schiebern versehen sind, einen Druck von etwa 21 Centim. Wassersäule auszuüben vermag. Ein geräuschloser Ventilator von 60 Centim. Durchmesser (zum Preise von 10 Pfd. Sterl.) ist im Stande, die erforderliche Luftmenge zur Oxydirung der Rückstände zu liefern, welche man bei einer Wochenproduktion von 100 Tonnen Salzkuchen (Rohschmelze) erhält. (Später hat Mond das Schaffner'sche Verfahren, anstatt der Luft warme Kamingase anzuwenden, adoptirt.) Vier von den Kufen werden während der Dauer des Auslaugeprocesses stets mit Rohsoda, die übrigen sechs bis acht mit den zu behandelnden Rückständen gefüllt erhalten. Sobald die Rohsoda vollständig ausgelaugt und die letzte schwache Lauge gut abgetropft ist, wird die Verbindung mit dem Ventilator hergestellt. Die Rückstände beginnen bald sich zu erhitzen und ihre Temperatur steigt allmälig auf etwa 94° C., worauf sich aus ihnen Wasserdampf entwickelt, wobei sie sich an ihrer Oberfläche erst grünlich und dann gelb färben; dabei werden sie immer trockener und würden in Brand gerathen, wenn lange genug Luft durch sie hindurchgeleitet würde. Der Zeitpunkt, in welchem die Oxydation unterbrochen und der Luftstrom abgesperrt werden muss, ist, um möglichst gute Resultate zu erzielen,

in jeder Fabrik durch praktische Versuche zu bestimmen und wird von der grösseren oder geringeren Menge Unterschwefligsäuresalz bedingt, welche man in der Lauge zu erhalten beabsichtigt. Im Anfange der Reaktion bildet sich Schwefelwasserstoffcalcium und Calciumbisulfuret und diese oxydiren sich später zu unterschwefligsaurem Kalk. Ein Theil des letzteren zersetzt sich wiederum zu Schwefelwasserstoffcalcium und schwefligsaurem Kalk, welcher sehr schwer löslich und durch Auslaugen nicht zu entfernen ist; es würde deshalb ein bedeutender Verlust entstehen, wenn man die Oxydation zu weit treiben wollte. Die Einwirkung der Luft muss durchschnittlich 12 bis 24 Stunden dauern.

Hierauf werden die Rückstände einem systematischen Auslaugeprocesse mit kaltem Wasser unterworfen, indem die schwächeren Laugen im Verlaufe der Operation aus der einen Kufe in die zunächst stehende treten, so dass man nur starke Laugen erhält; dieser Process lässt sich in 6—8 Stunden ganz gut ausführen. Sobald das Auslaugen vollendet ist, wird wiederum auf dieselbe Weise wie vorher Luft durch die Rückstände geleitet; dann werden diese von Neuem ausgelaugt und dieses Verfahren wird noch zum dritten Male wiederholt. Hierauf werden die Kufen ausgeschlagen und wiederum mit Rohsoda gefüllt. Bei zweckentsprechender Leitung der Operation werden etwa 12 Proc. von den zur Darstellung der Rohsoda angewendeten Salzkuchen an gelöstem Schwefel aus den Rückständen gewonnen; diese enthalten dann nur noch Spuren von Schwefelcalcium und bestehen wesentlich blos aus kohlensaurem Kalk, schwefligsaurem und schwefelsaurem Kalk, also aus Salzen, welche nicht nur unschädlich sind, sondern die Rückstände im Gegentheil zu einem werthvollen Düngemittel machen.

§. 187.

Beim Abscheiden des Schwefels aus den auf diese Weise erhaltenen Laugen mittelst Salzsäure stiess man anfänglich auf viel grössere Schwierigkeiten, als bei einer anscheinend so einfachen Operation vermuthet werden konnte. Zunächst fehlte ein leicht und in kurzer Zeit ausführbares Verfahren zur Bestimmung der zur Zersetzung einer gegebenen Quantität Schwefellauge erforderlichen Säuremenge, indem diese Lauge stets unterschwefligsauren Kalk, Calciumsulfuret und Calciumsulfhydrat[1]) enthält. Zu diesem Zwecke wendete L. Mond das nachstehende Verfahren an:

1) Das Hyposulfit wird wie gewöhnlich mit einer Normallösung von Jod bestimmt, nachdem zuvor das Polysulfuret und das Sulfhydrat

1) Ausserdem enthält diese Lauge, wie A. W. Hofmann (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1868 p. 82) gezeigt, noch namhafte Mengen von Wasserstofftrisulfid von der Formel H_2S_3.

durch Zusatz von überschüssigem Chlorzink und Filtriren beseitigt worden sind.

2) Eine bestimmte Menge, z. B. 3,2 Kubikcentim. der ursprünglichen Schwefellauge wird mit Stärkemehl gemengt und dann mit einer Normallösung von Jod versetzt, bis blaue Färbung eintritt; dann wird die Flüssigkeit mittelst eines Tropfens einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron wieder entfärbt und mit Lakmus und einer Normallösung von Aetznatron versetzt, bis sie neutral geworden ist.

Es finden dabei die nachstehenden Reaktionen statt:

$$2\,(CaO, S_2O_2) + J = CaJ + CaO, S_4O_5,$$
$$CaS_x + J = CaJ + xS,$$
$$CaS,HS + 2\,J = CaJ + 2\,S + HJ,$$
$$HJ + NaO = NaJ + HO.$$

Somit entspricht das Aetznatron dem Schwefelwasserstoff, das bei der ersten Titrirung angewendete Jod dem Hyposulfit, und aus der beim zweiten Titriren verbrauchten Jodmenge und den beiden vorher erhaltenen Zahlen lässt sich der Gehalt an dem als Sulfuret vorhandenen Calcium leicht berechnen. Wenn man zu beiden Titrirungen 3,2 Kubikcentimeter Flüssigkeit nimmt und Lösungen anwendet, welche im Liter ein Zehnteläquivalent enthalten, und dabei annimmt, dass das vorhandene Polysulfuret nur Bisulfuret ist, so hat man ganz einfach die bei beiden Bestimmungen verbrauchten Jodmengen zu addiren, die Aetznatronmengen zu subtrahiren und die erhaltene Zahl mit 10 zu dividiren, um den ganzen Schwefelgehalt der Flüssigkeit zu finden, aus dem sich die erforderliche Menge Salzsäure leicht berechnen lässt, indem je 32 Schwefel 36,5 Chlorwasserstoffsäure erfordern. In der Regel enthält das Polysulfuret sehr wenig mehr als 2 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Calcium, so dass diese Methode zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der Lauge für praktische Zwecke hinlänglich genau ist.

Obgleich die vollkommene Correktheit dieses Verfahrens durch eine Anzahl genauer Versuche erwiesen worden war, zeigte sich die nach demselben als erforderlich berechnete Salzsäuremenge doch grösser, als zur vollständigen Zersetzung der Schwefellauge wirklich nothwendig war. Es wurde deshalb mit grösster Sorgfalt eine Anzahl von Versuchen angestellt, um eine Erklärung dieser Erscheinung zu finden; diese Versuche ergaben, dass, im Widerspruch mit der gewöhnlichen Annahme, die Produkte der Zersetzung des unterschwefligsauren Kalks durch Salzsäure in einer verhältnissmässig nur geringen Menge Schwefel und sehr wenig schwefliger Säure, dagegen hauptsächlich in Trithionsäure und einer kleinen Menge Pentathionsäure bestehen. Nach dieser Anschauungsweise von L. Mond, welche jedoch von M. Schaffner u. A. keineswegs getheilt wird, verläuft die stattfindende Reaktion wesentlich der nachstehenden Gleichung entsprechend: $5\,(CaO, S_2O_2) + 3\,HCl = 3\,CaCl + 3\,HO + 2\,(CaO, S_3O_5) + 4\,S$. Durch Kochen

wird der trithionsaure Kalk zu schwefelsaurem Kalk, Schwefel und schwefliger Säure zersetzt. Die letztere verwandelt einen Theil des in der Flüssigkeit vorhandenen Hyposulfites wieder in Trithionsäuresalz, nach der bekannten Gleichung:

$$2\,(CaO, S_2O_2) + 3\,SO_2 = 2\,(CaO, S_3O_5) + S.$$

Das neugebildete Trithionsäuresalz wird wiederum zersetzt und so fort. In Folge dieser Reaktionen ist es möglich, eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalk vollständig in Schwefel, schwefelsauren Kalk und eine sehr kleine Menge schwefliger Säure zu zersetzen, dadurch, dass man ihr, während sie siedet, die zur Neutralisirung von ungefähr der Hälfte des in Lösung vorhandenen Kalks erforderliche Menge Salzsäure zusetzt. In den Fabriken, wo die Salzsäure einen verhältnissmässig hohen Werth hat, lassen sich diese Thatsachen mit Vortheil benutzen. Da indessen unter den jetzigen Verhältnissen mehr als die Hälfte der durch die Zersetzung des Chlornatriums erzeugten Salzsäure in die Wasserläufe fliesst oder in die Luft entweicht, da ausserdem die angeführten Reaktionen einen sehr bedeutenden Verlust an Schwefel — in Form von schwefelsaurem Kalke — in sich schliessen und gleichzeitig der hierbei wieder gewonnene Schwefel sehr unrein ist, so giebt Mond dem nachstehenden Verfahren, bei dessen Anwendung diese Uebelstände vermieden werden, den Vorzug.

§. 188.

Die Oxydation der Rückstände wird so geleitet, dass man eine Schwefellauge erhält, welche so nahe als möglich auf jedes Aequivalent Hyposulfit 2 Aeq. Sulfuret enthält. Diese Flüssigkeit wird zersetzt zunächst durch Zusatz einer überschüssigen Menge Lauge zu einer geringen Quantität Säure, bis eine Spur von Sulfuret in dem Gemische vorhanden ist; dann wird eine zur Neutralisirung der gesammten anwesenden Calciummenge genügende Quantität Säure zugegossen, ein neues, dieser letzteren Säuremenge entsprechendes Quantum Schwefellauge zugefügt, darauf wiederum Säure, dann nochmals Lauge zugesetzt, und so fort, bis das Gefäss beinahe gefüllt ist. In der letzten Lauge wird nur die Hälfte von der erforderlichen Säuremenge hinzugefügt und dann Dampf zugelassen, bis die Flüssigkeit die Temperatur von ungefähr 60° C. angenommen hat. In der Praxis werden Lauge und Säure in beinahe gleichen Aequivalenten gleichzeitig in das Zersetzungsgefäss gegossen, wobei die Arbeiter darauf zu achten haben, bis zum Schlusse der Operation einen kleinen Ueberschuss von Lauge zu unterhalten. Dieser Theil des Verfahrens wird in hölzernen Behältern vorgenommen, welche bedeckt sind und mit einer Esse in Verbindung stehen, damit alles Schwefelwasserstoffgas, welches sich etwa in Folge eines Fehlers von Seite der Arbeiter entwickelt haben könnte, abziehen kann.

Bei gehöriger Ausführung der Arbeit dürfen sich übrigens bemerkbare Mengen von diesem Gase nicht entbinden. Das praktische Resultat dieser Verfahrungsweise ist die Fällung beinahe der ganzen vorhandenen Schwefelmenge in reinem Zustande: $CaO, S_2O_2 + 2\,CaS_x + 3\,HCl = 3\,CaCl + 3\,HO + (2 + x)\,S$. Die Einzelheiten der Reaktion sind jedoch sehr verwickelt, da im Verlaufe des Processes sehr wahrscheinlich die verschiedenen Säuren des Schwefels sämmtlich entstehen. Anfänglich, beim Zusetzen der Lauge zu der Säure, entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff — was sich durch Beginn der Arbeit mit einer an Hyposulfit reichen Flüssigkeit vermeiden lässt — und unterschweflige Säure wird frei, durch welche letztere die Bildung von schwefliger Säure und verschiedenen Thionsäuren vermittelt wird. Diese Säuren werden durch das in der nun im Ueberflusse zugesetzten Lauge enthaltene Schwefelcalcium wieder in unterschweflige Säure verwandelt, entsprechend den Gleichungen:

$$3\,S_xO_2 + 2\,CaS_y = 2\,(CaO, S_2O_2) + (3\,x + 2\,y + 4)\,S,$$
$$3\,S_xO_5 + 5\,CaS_y = 5\,(CaO, S_2O_2) + (3\,x + 5\,y + 10)\,S.$$

Somit veranlasst die zunächst zugesetzte Salzsäure nur die Bildung von unterschwefliger Säure und deren Zersetzungsprodukten, welche wiederum zu Schwefel und unterschwefliger Säure umgewandelt werden, ohne dass sich gasförmige Produkte entwickeln u. s. f. Schliesslich bleibt eine gewisse Menge Hyposulfit in den Flüssigkeiten zurück, welches durch Zusatz einer unzureichenden Menge Salzsäure zu Sulfat und Schwefel zersetzt wird. In der Praxis sind ungefähr 90 Proc. von der nach dem oben angegebenen Verfahren berechneten Salzsäuremenge erforderlich, um in dieser Weise die vollständige Zersetzung einer nach den gehörigen Verhältnissen zusammengesetzten Lauge zu bewirken. Enthält letztere mehr Hyposulfit, als oben angegeben wurde, so muss natürlich weniger Säure angewendet werden. Etwa 90 Proc. von dem gesammten Schwefelgehalt der Lauge werden in beinahe reinem Zustande niedergeschlagen; dieser Schwefel setzt sich binnen 2 Stunden vollständig ab, worauf die darüber stehende klare Chlorcalciumlösung abgezogen und dann eine neue Operation in demselben Gefässe sofort begonnen wird. Sobald sich im Gefässe eine genügende Menge Schwefel gesammelt hat — der Betrag des Niederschlags wird von den Dimensionen des Gefässes und von der Stärke der Lauge (welche zwischen 4—7 Proc. Schwefel schwankt) bedingt — wird derselbe durch eine am unteren Theile des Gefässes angebrachte verschliessbare Oeffnung in einen hölzernen, mit doppeltem Boden versehenen Behälter ausgeschlagen, in demselben durch Auswaschen von dem anhängenden Chlorcalcium befreit und dann in einem eisernen Gefässe zusammengeschmolzen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt enthält nur 0,1 bis 1,0 Proc. Unreinigkeiten, ist also minder unrein als viele im Handel vorkommenden Sorten von Stangenschwefel, obgleich es immer in Folge beigemengter

Spuren von Schwefeleisen oder einer kleinen Menge Kohlenstaub, welcher in der angewendeten Salzsäure suspendirt war, eine etwas dunklere Farbe zeigt. Die Gesammtmenge des mittelst des beschriebenen Verfahrens wieder gewonnenen Schwefels beträgt 10 bis 11 Proc. vom Gewichte des zur Darstellung der Rohsoda angewendeten Salzkuchens, oder ungefähr 50 Proc. des in demselben enthaltenen Schwefels und etwa 60 Proc. von der im Rückstande enthaltenen Quantität Schwefelsäuresalz. Der auf diese Weise erhaltene Schwefel wird in England zum Preis von $7^1/_2$ Pfd. Sterl. per Tonne in grossen Massen abgesetzt.

In neuester Zeit [1]) hat L. Mond den beachtenswerthen Vorschlag gemacht, den Sodarückstand, nachdem er entschwefelt wurde, zum theilweisen Ersatz des Kalksteins in der Fabrikation der Rohsoda zu verwenden.

§. 189.

β) M. Schaffner's Regenerationsverfahren [2]).

Max Schaffner's Regenerationsverfahren (auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 mit der goldenen Preismedaille prämiirt) zerfällt in folgende Arbeiten:

α) die Darstellung der schwefelhaltigen Lauge,
β) die Zersetzung der erhaltenen Lauge,
γ) die Darstellung des Schwefels.

α) Behufs der **Darstellung der schwefelhaltigen Lauge** werden die Sodarückstände einem Oxydationsprocesse an der Luft unterworfen, indem man dieselben in grosse Haufen aufstürzt. — Der Haufen erwärmt sich nach einiger Zeit und es beginnt die Bildung von Polysulfureten und bei weiterer Oxydation die Bildung von unterschwefligsauren Salzen. Die Praxis lehrt sehr bald durch Beurtheilung der Farbe, wie lange man den Haufen liegen lassen muss. Nach einigen Wochen hat nämlich der Haufen im Innern eine gelbgrüne Farbe und er ist zum Auslaugen reif. Er wird aufgehackt, die grössern Stücke zerschlagen, bleibt noch etwa 24 Stunden an der Luft liegen, wo dann die gewünschte Oxydation vollständig wird. — Das Auslaugen geschieht mit kaltem Wasser in gemauerten oder eisernen Bassins und zwar so wie beim Auslaugen der rohen Soda, dass etwa 3 solcher Bassins durch Röhren mit einander verbunden sind und die Lauge aus einem Bassin in das andere fliesst, wodurch sich die Lauge immer mehr anreichert, so dass man es

1) Jahresbericht 1868 p. 828.

2) Herr Director Max Schaffner in Aussig a/Elbe hatte auf meine Bitte die Güte, sein unübertreffliches Regenerationsverfahren für die „Fabrikindustrie" *in extenso* zu beschreiben, wofür ich ihm meinen verbindlichen Dank abstatte. W.

am Schlusse nur mit concentrirten Laugen zu thun hat. Nach diesem Auslaugeprocess werden die Sodarückstände noch einmal oxydirt, indem man sie in 3 Fuss tiefe und ebenso breite Gruben bringt, die neben den Auslaugekasten liegen. Diese Oxydation in Gruben, wobei die durch den Zersetzungsprocess frei werdende Wärme mehr zusammengehalten wird, als in freien Haufen, geht rascher vor sich als die erste Oxydation. Durch den frühern Auslaugeprocess ist die Masse nun poröser als bei der ersten Oxydation und somit hat auch die Luft mehr Zutritt und es bilden sich darum neben Polysulfureten auch mehr unterschwefligsaure Salze.

Statt nach dem ersten Auslaugen die Sodarückstände aus dem Auslaugegefäss zur zweiten Oxydation in eine Grube zu bringen, kann man sie auch im Auslaugegefäss liegen lassen und die zweite Oxydation künstlich beschleunigen, dass man mit einem Ventilator die Gase aus einem Kamin, in welches Feuerungsanlagen einmünden, unter den doppelten Boden des Auslaugegefässes führt. Man erspart hierdurch an Arbeitslöhnen, indem das einmalige Aus- und Einfahren aus dem Auslaugebassin in die Gräben umgangen wird. Zugleich ist diese Art der Oxydation eine sehr energische, indem in 8—10 Stunden der Process vollendet und die Masse abermals zum Auslaugen reif ist. Je nach Beschaffenheit der Sodarückstände kann man diese Oxydation 3—4 Mal wiederholen. Die Kamingase, die im Wesentlichen aus Wasserdampf, überschüssiger warmer Luft und Kohlensäure bestehen, haben alle Eigenschaften, um auf das Schwefelcalcium in der Art zersetzend einzuwirken, dass Polysulfuret und unterschwefligsaures Salz entsteht. Die Gase dürfen jedoch nicht zu warm zur Anwendung gelangen.

Die Laugen, die man von der ersten Oxydation erhält, bestehen hauptsächlich aus Polysulfuret neben unterschwefligsauren Salzen; bei den Laugen von der zweiten Oxydation ist das unterschwefligsaure Salz vorherrschend und die Laugen der dritten Oxydation enthalten noch mehr unterschwefligsaures Salz. Sämmtliche Laugen vereinigen sich in einem gemeinsamen Reservoir. Das Produkt dieser ganzen Manipulation ist also eine Lauge von einem bestimmten Gehalt an Polysulfureten des Calciums neben einem gewissen Gehalt an unterschwefligsauren Salzen.

§. 190.

Um sich die Oxydation der Sodarückstände zu erklären, muss man in Betracht ziehen, dass diese Oxydation nicht nach einer einzigen Reaktion stattfindet, es kommen mannichfache Reaktionen zur Geltung, je nach der mechanischen Beschaffenheit derselben, ob dieselben dicht oder locker, ob die Luft mehr oder weniger Zutritt hat, ob die Rückstände mehr feucht oder trocken, ob der zu oxydirende Haufen gross oder klein,

ob die äussere Atmosphäre kalt oder mehr warm oder endlich ob die künstliche Oxydation durch Einblasen von Gasen rascher oder langsamer ausgeführt wird. Wirkt die Luft allein und geschieht die Oxydation in grossen Haufen und ganz allmälig, so kann man sich folgende Processe vorstellen:

$2\,CaS + O$ giebt $CaO + CaS_2$, wirkt die Luft noch weiter ein, so erhält man aus $CaS_2 + 3\,O = CaO, S_2O_2$, bei noch längerer Einwirkung wird aus $CaO, S_2O_2 = CaO, SO_2 + S$ und bei fortgesetztem Oxydiren aus $CaO, SO_2 + O = CaO, SO_3$. Wird also zu lange oxydirt, so erhält man schliesslich Gyps, aber auch die Bildung von CaO, SO_2 ist schon Verlust, da der CaO, SO_2 so gut wie unlöslich ist. Der ausgeschiedene Schwefel, der bei der Zersetzung des CaO, S_2O_2 entsteht, wird grösstentheils beim Auslaugen wieder gelöst, wenn die Laugen hinlänglich concentrirt und genügende Mengen von Mehrfach-Schwefelcalcium enthalten. Geschieht die Oxydation mit Kamingasen, so finden noch andere Reaktionen statt, es nimmt die Kohlensäure an der Zersetzung Antheil und es sind dann nachstehende Reaktionen denkbar.

$CaS + CO_2 + O$ giebt $CaO, CO_2 + S$, diese Reaktion findet namentlich dann statt, wenn es an Feuchtigkeit fehlt. Die normale Reaktion ist:

$CaS + CO_2 + HO$ giebt $CaO, CO_2 + HS$, das Schwefelwasserstoffgas wirkt dann weiter, nämlich $CaS + HS$ giebt CaS,HS oder fasst man diese Reaktionen zusammen:

$2\,(CaS + CaO) + HO + 3\,CO_2$ giebt $3\,CaO, CO_2 + CaS, HS$. Wirken die Kamingase weiter ein, so verursacht der darin enthaltene Sauerstoff folgende Reaktion: $CaS, HS + 4\,O$ giebt $CaO, S_2O_2 + HO$, bei noch längerer Einwirkung entsteht, wie schon oben angeführt, schwefligsaurer Kalk und schliesslich Gyps. Es können aber auch noch andere Reaktionen auftreten, so kann z. B. unterschwefligsaurer Kalk direct entstehen:

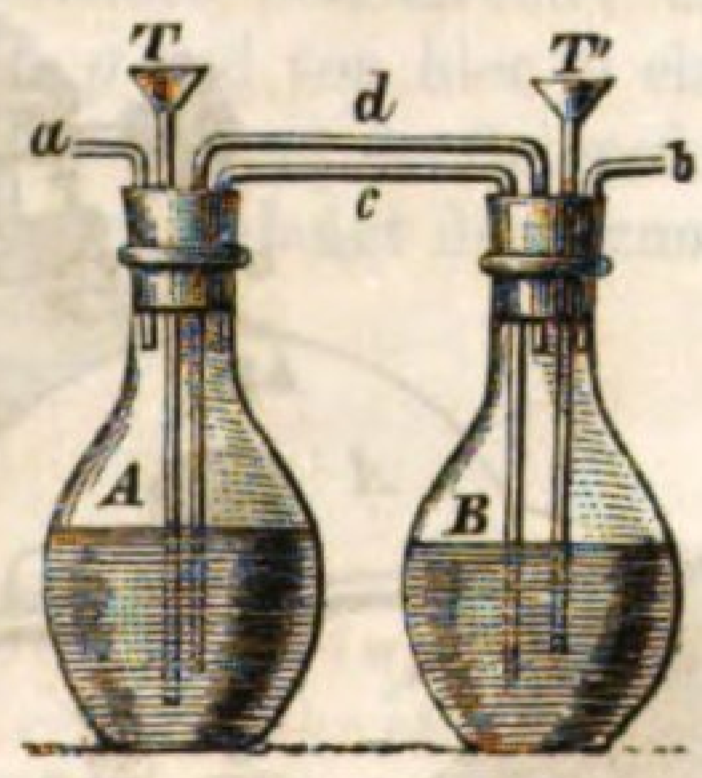
$2\,CaS + 4\,O + CO_2 = CaO, S_2O_2 + CaO, CO_2$. Es kann ferner unterschwefligsaurer Kalk entstehen: $CaS_5 + 3\,O$ giebt $CaO,S_2O_2 + 3\,S$; es wird also Schwefel ausgeschieden, wie dies schon bei einigen oben angeführten Processen der Fall war, auch dieser Schwefel kann beim nachherigen Auslaugen zur weiteren Bildung von CaO, S_2O_2 beitragen, nämlich $CaO, SO_2 + S$ giebt CaO, S_2O_2, obwol diese Reaktion hier nur träge von statten geht. Auch der HS, der bei oben angeführten Processen auftritt, kann Ursache sein, dass Schwefel in freiem Zustand vorkommt, indem sich der HS in der porösen Haufenmasse mit Luft zersetzt. $HS + O$ giebt $S + HO$. Aller dieser freie Schwefel, der in den verschiedenen Fällen auftritt, dient zur Bildung von Polysulfureten und wird beim Auslaugen gelöst, kann aber auch, jedenfalls aber in geringerem Grade, zur Bildung von unterschwefligsauren Salzen dienen.

§. 191.

β) Die **Zersetzung der Lauge mit Salzsäure** geschieht in geschlossenen Apparaten aus Gusseisen oder Stein. Die Zersetzung ist darauf basirt, dass unterschwefligsaures Salz durch Salzsäure schweflige Säure entwickelt unter Ausscheidung von Schwefel ($CaO,S_2O_2 + HCl$ giebt $HCl + SO_2 + S + HO$). Ferner, dass schweflige Säure das Polysulfuret unter Ausscheidung von Schwefel in unterschwefligsauren Kalk verwandelt ($2\,CaS_x + 3\,SO_2 = 2\,CaO, S_2O_2 + S_x$). Der Gang der Zersetzung ist nun folgender und lässt sich der Zersetzungs- oder Ausfällapparat durch die in Fig. 90 abgebildeten beiden Kolben versinnlichen.

Angenommen, die beiden Kolben *A* und *B* seien mit der zu zersetzenden Lauge gefüllt. Man schliesst das Röhrchen *a* mit einem Stopfen und giesst nun durch das Trichterrohr *T* Salzsäure ein. Wenn man mit dieser Manipulation beginnt, so wird sich sofort Schwefelwasserstoff entwickeln, denn aus einer Lauge, die aus Polysulfureten und unterschwefligsauren Salzen besteht, wird beim Zufügen von Salzsäure zuerst das Polysulfuret unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Das Schwefelwasserstoffgas entweicht durch das Rohr *c*, streicht durch die Lauge in *B* und gelangt durch *b* ins Freie. Ist das Polysulfuret zersetzt und man fügt weiter Salzsäure zu, so wird das unterschwefligsaure Salz zersetzt. Es entwickelt sich schweflige Säure, die ebenfalls durch *c* in die Lauge von *B* gelangt, hier zersetzt sie das Polysulfuret und verwandelt es in unterschwefligsaures Salz. Der Kolben *A* wird nach vollständiger Zersetzung erwärmt, um die von der Flüssigkeit absorbirte schweflige Säure überzutreiben. Hierauf entleert man den Kolben *A*, sammelt den ausgeschiedenen Schwefel und füllt ihn mit einer neuen Quantität Lauge. Man schliesst nun das Röhrchen *b*, öffnet Rohr *a* und lässt durch das Trichterrohr *T* Salzsäure einfliessen. Es entwickelt sich nun kein Schwefelwasserstoffgas mehr, da durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung das Polysulfuret in unterschwefligsaures Salz übergeführt wurde, es beginnt somit sofort die Entwickelung von schwefliger Säure und diese gelangt durch das Rohr *d* in die Lauge des Kolbens *A* und führt hier wieder die Polysulfurete in unterschwefligsaure Salze über. Nach vollendeter Zersetzung erwärmt man den Kolben *B*, um die von der Flüssigkeit absorbirte schweflige Säure überzutreiben, man entleert den Inhalt, sammelt den ausgeschiedenen Schwefel und füllt den Kolben *B* mit neuer Lauge. Es wird *a* geschlossen, *b* geöffnet

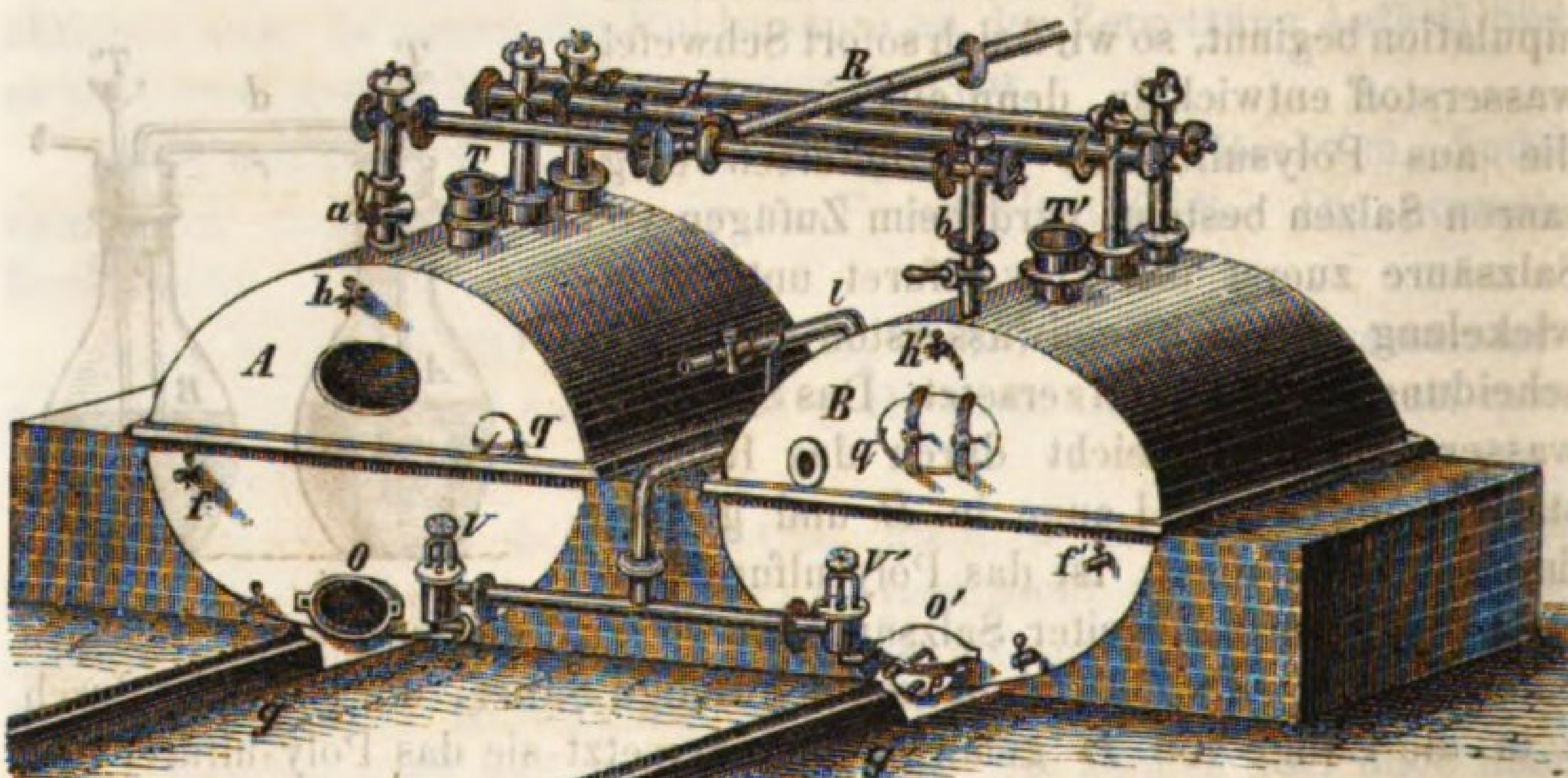
Fig. 90.



und der Inhalt des Kolben A mit Salzsäure zersetzt, es kann sich auch hier nur mehr schweflige Säure entwickeln, die beim Uebertritt den Inhalt des Kolbens B zersetzt und so geht es fort und fort. Es tritt also kein Schwefelwasserstoffgas mehr auf, da beim Zufügen der Salzsäure die Polysulfurete stets durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung schon zerstört sind. Die schweflige Säure wird also auf diese Weise immer aus einem Gefässe in das andere getrieben, und ist die Lauge richtig zusammengesetzt, so wird beim regelmässigen Betriebe gar kein Gas frei, resp. gelangt kein Gas in das Freie.

Durch Titrirung wird die Schwefellauge auf ihren Gehalt an Polysulfuret und unterschwefligsaures Salz geprüft und darnach der Sodarückstand schwächer oder stärker oxydirt. In Praxis ist der Ausfällapparat aus Gusseisen oder Stein, Fig. 91 zeigt den Ausfällapparat von Gusseisen, wie er in den meisten Fabriken eingeführt ist. A und B

Fig. 91.



sind die beiden Gefässe, die bei dem oben beschriebenen Glasapparat die beiden Kolben vorstellen; ebenso sind die übrigen Theile, die gleichen Zweck wie beim Glasapparat haben, mit gleichen Buchstaben bezeichnet. l ist die Laugenleitung, durch einen darin befindlichen Gummischlauch wird die Lauge bald durch q in das Gefäss A geleitet, bald durch q' in das Gefäss B.

T und T' sind Thonröhren und entsprechen den Trichterröhren beim Glasapparat zum Eingiessen der Salzsäure. Die Röhren c und d correspondiren ebenfalls mit dem Glasapparat, c sitzt auf dem Deckel von A, während sein langer Schenkel in die Flüssigkeit von B einmündet, bei d ist dies der umgekehrte Fall, der kurze Schenkel sitzt auf dem Deckel von B, während der lange Schenkel in die Flüssigkeit von A eintaucht. Der Hahn a wird geschlossen, wenn die Gase durch c in die Flüssigkeit von B treten sollen, Hahn b wird geschlossen und

a geöffnet, wenn die Gase durch *d* in die Flüssigkeit von *A* treten sollen. Durch das Rohr *R* entweicht das etwa überschüssige Gas. Nach erfolgter Zersetzung mit Salzsäure lässt man durch das Ventil *V* oder *V'* Dampf einströmen, um die letzte von der Flüssigkeit absorbirte schweflige Säure überzutreiben. Ist der Process beendigt, so fliesst der Schwefel mit der Chlorcalciumlauge durch die Oeffnung *O* oder *O'* aus. Zuerst öffnet man den Holzstöpsel *p* und lässt den grössern Theil der Chlorcalciumlauge abfliessen. Um zu erfahren, ob alle schweflige Säure übergetrieben ist, öffnet man den Holzhahn *h* oder *h'* und überzeugt sich durch den Geruch, ob noch schweflige Säure entweicht. Die Hähne *f* und *f'* sind vorhanden, um sich von der gehörigen Füllung des Apparates mit Lauge und von dem Gang der Zersetzung überzeugen zu können. Der Gang der Arbeit ist ganz derselbe wie beim Glasapparat. Zum Zweck der Reinigung sind alle Röhren mit Deckel versehen.

Der so erhaltene Schwefel ist feinkörnig, enthält etwas Gyps, hauptsächlich vom Schwefelsäuregehalt der Salzsäure herrührend, er fliesst sammt der Chlorcalciumlauge in eine Rinne *g* und von hier in ein Bassin mit doppeltem Boden; die Lauge fliesst hier ab und der Schwefel bleibt zurück, er wird mit Wasser abgewaschen und gelangt dann zum Schmelz- oder Reinigungsprocess.

§. 192.

γ) Die Darstellung des reinen Schwefels geschieht durch folgenden einfachen Process, der direct reinen Schwefel liefert, welcher als raffinirter Schwefel in den Handel gebracht werden kann. Der Schwefel von dem Ausfällapparat wird mit so viel Wasser in einen gusseisernen geschlossenen Kessel gebracht, dass die Masse eine breiartige Consistenz hat; man lässt sodann Dampf einströmen, der einen Ueberdruck von $1^3/_4$ Atmosphären hat, und rührt dabei um. Es schmilzt auf diese Weise der Schwefel unter Wasser, die an dem Schwefel adhärirende Chlorcalciumlauge wird vom Wasser aufgenommen und der Gyps ist als feines Krystallpulver im Wasser suspendirt. Der unter Wasser geschmolzene Schwefel sammelt sich im tiefsten Theil des Kessels an und kann nun abgelassen und in die gewünschten Formen gegossen werden. Ist aller Schwefel abgeflossen, so fliesst sodann das gypshaltige Wasser ab, da Schwefel und Wasser sich scharf nach dem spec. Gewicht scheiden.

Gleichzeitig mit dem Schwefel giebt man eine kleine Quantität Kalkmilch in den Schmelzkessel, um etwa noch vorhandene freie Säure unschädlich zu machen. Aus dem überschüssigen Kalk bildet sich beim Schmelzen Schwefelcalcium und wenn der zum Schmelzen gelangende Schwefel arsenhaltig ist, so löst sich das Schwefelarsen in Schwefelcalcium auf und somit wird das Schwefelarsen in das über dem ge-

schmolzenen Schwefel stehende Wasser geführt. Die Vortheile des Schmelzens unter Wasser sind daher einleuchtend: Man hat nicht nöthig, den gefällten Schwefel sorgfältig auszuwaschen und zu trocknen, die Destillation wird erspart und durch denselben Process wird der Schwefel vom Arsenik befreit. Endlich hat die Art des Schmelzens unter Dampfdruck auch noch den Vortheil, dass der Schwefel nur so weit erhitzt wird, dass er sich gerade im dünnflüssigsten Zustande befindet und nicht überhitzt werden kann, was beim nachherigen Giessen in Formen sehr erwünscht ist.

Um den Schmelzkessel zu versinnlichen, wie derselbe in der Praxis ausgeführt ist, mag Skizze (Fig. 92 und 93) dienen, woran wenigstens die wesentlichsten Theile ersichtlich sind.

Fig. 92.

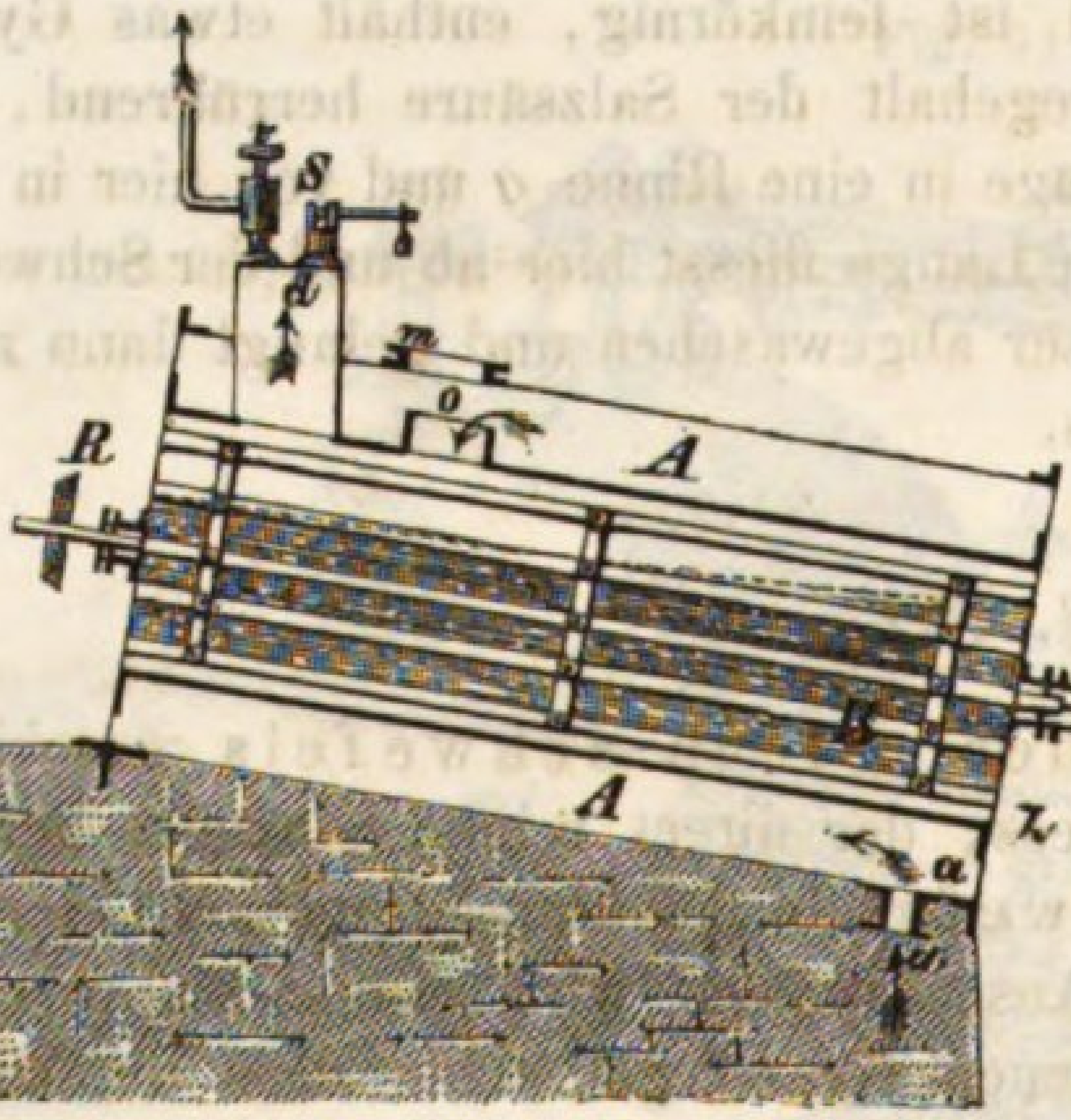
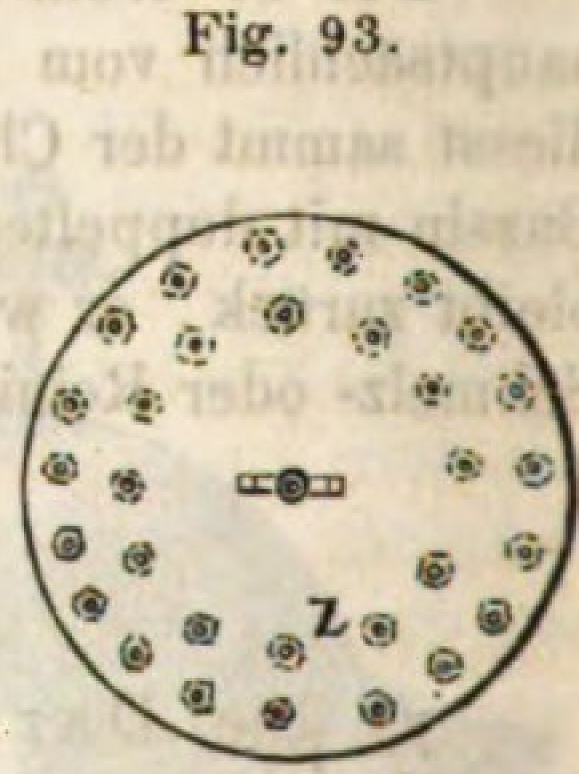


Fig. 93.



Ein gusseiserner Cylinder B liegt in einem schmiedeeisernen Cylinder A, die Stirnseiten sind mit einander verschraubt. Der Apparat liegt nach einer Seite geneigt, damit sich der geschmolzene Schwefel am tiefsten Theil ansammeln kann. In den innern Cylinder B kommt der Schwefel mit dem nöthigen Wasser und es befindet sich in diesem Cylinder eine Welle mit Armen zum Umrühren der Masse. Der Rührer wird durch Maschinenkraft mittelst des Zahnrades R bewegt. An beiden Enden der Rührerwelle befinden sich Stopfbüchsen. Bei m wird der Schwefel eingebracht, es ist dies ein Mannlochverschluss (wie bei Dampfkesseln). Der Dampf strömt aus einem besondern Dampfkessel bei a in den schmiedeeisernen Cylinder ein, umgiebt also den gusseisernen Cylinder B, strömt bei o in den innern Cylinder und nach beendigter Schmelzung lässt man den Dampf durch d und das Ventil v entweichen. Der geschmolzene Schwefel wird durch eine besondere Ablassvorrichtung (die hier nicht gezeichnet) bei z abgelassen. S ist ein Sicherheitsventil.

Auf diese Weise gewinnt man etwa 50—60 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels in Form von chemisch reinem Schwefel. Auf einen Centner Schwefel werden 2—2¹/₄ Centner Salzsäure gebraucht.

§. 193.

Bei denjenigen Fabriken, wo die Salzsäure grossen Werth hat, kann man auch die **Rückstände der Chlorkalkfabrikation** mit in Anwendung bringen und dadurch chemisch reinen Schwefel erhalten. Die Rückstände der Chlorkalkfabrikation, die im Wesentlichen aus Manganchlorür mit viel freier Salzsäure neben Eisenchlorid bestehen, werden zu diesem Zweck wie folgt behandelt:

Zuerst werden die Chlorrückstände von ihrem Gehalte an Eisenchlorid befreit. Man lässt zu diesem Zwecke diese Rückstände in ein Gefäss fliessen und durch ein Trichterrohr Schwefellauge in kleinen Quantitäten einlaufen. Es entwickelt sich sofort Schwefelwasserstoffgas und dieses reducirt das Fe_2Cl_3 zu FeCl. Man rührt dabei um. $Fe_2Cl_3 + HS = 2\,FeCl + HCl + S$. Ohne weitere Reaktion erkennt man schon an der Farbe, wenn die Reduktion vorüber ist. Der sich hier ausscheidende Schwefel ist von graugelber Farbe, derselbe wird von Zeit zu Zeit gesammelt und in den Schwefelöfen verbrannt. Wenn die Chlorkalkrückstände auf diese Weise präparirt sind, so enthalten sie also kein Eisenchlorid. Im Ausfällapparat können nun dieselben wie Salzsäure verwendet werden. Bei Erklärung des Vorgangs im Ausfällapparat wurde gezeigt, dass die Polysulfurete immer durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung in unterschwefligsaure Salze übergeführt wurden. Wenn also die Zersetzung mit Salzsäure erfolgt, so ist kein Schwefelcalcium mehr vorhanden. Statt Salzsäure wendet man nun die präparirten Chlorrückstände an und es wirken die in denselben vorhandenen freien Salze nun ebenso gut zersetzend auf die unterschwefligsauren Salze, als reine Salzsäure. Schwefelmangan und Schwefeleisen kann sich nicht bilden, da gewöhnlich kein Schwefelcalcium mehr vorhanden ist. Sollte aber doch etwas Schwefelcalcium vorhanden sein, so setzt man etwas Salzsäure zu, bevor man die Chlorrückstände anwendet.

Man kann auf diese Weise ³/₄ der ganzen Salzsäure ersparen, die sonst nöthig wäre, und erhält doch reinen Schwefel. Hätte man die Chlorkalkrückstände vor der eigentlichen Anwendung nicht auf obige Weise vorbereitet, so würde das Eisenchlorid schädlich wirken, es wirkt zersetzend auf die schweflige Säure ein und würde diese aus der Circulation bringen, es würde sich Schwefelsäure und aus dieser Gyps bilden, der den Schwefel verunreinigt, und Verlust an Schwefel entstehen. Nämlich $Fe_2Cl_3 + SO_2 + HO$ giebt $2\,FeCl + SO_3 + HCl$.

Nach dem beschriebenen Verfahren wirkt aber das Eisenchlorid nicht schädlich, ein Theil seiner Salzsäure wird sogar nützlich gemacht

und man kann auf diese Weise auch chemisch reinen Schwefel darstellen ohne Anwendung von Salzsäure oder doch nur mit sehr geringem Verbrauch von Salzsäure [1]).

Dieses Verfahren der Schwefelwiedergewinnung aus Sodarückständen ist nun in fast allen bedeutenden Sodafabriken des Zollvereins eingeführt, ebenso hat man in England, Frankreich und Belgien mit der Einführung desselben begonnen. Auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 hatten folgende Fabriken Schwefel ausgestellt, der nach Schaffner's Verfahren dargestellt war:

Die chemische Fabrik Rhenania zu Stolberg (Preussen) [2]),
" " " Silesia zu Saarau (Preussen),
" " " zu Schönebeck (Preussen).
" " " zu Aussig (Oesterreich) [3]),
" " " zu Hruschau (Oesterreich) [4]),
der Verein chemischer Fabriken zu Mannheim (Baden).

Für die Sodafabriken ist dieser neue Process von grösster Wichtigkeit, die Aussiger Fabrik allein stellt jährlich 9000 Ctr. chemisch reinen Schwefel aus Sodarückständen dar und hat seit der Einführung des Processes schon für 250,000 fl. ö. W. Schwefel in den Handel gebracht. Zieht man nun die Produktion der übrigen Fabriken in Betracht, so wird man gewiss den bedeutenden Werth des Verfahrens nicht unterschätzen. Aber auch andere Vortheile bietet das Verfahren den Sodafabriken, nämlich die Ueberproduktion an Salzsäure der meisten Fabriken wird hierdurch beseitigt, indem die Salzsäure hier zu einer sehr gewinnbringenden Fabrikation verwendet wird. Dadurch wird es ferner möglich, sowol beim Verkauf der Salzsäure als auch bei dem des Chlorkalkes höhere Preise zu erzielen, da man früher sich damit begnügte, die überflüssige Salzsäure in Form von Chlorkalk zu verwerthen.

1) Wie oben angeführt, enthält der Schwefel aus den Ausfällapparaten, bevor er zum Reinigungsprocess gelangt, etwas Gyps. Dieser Gyps kommt von dem Schwefelsäuregehalt der angewendeten Salzsäure. Auf Grund dieses Gypsgehaltes ist von L. Mond (p. 529) die Behauptung aufgestellt worden, der unterschwefligsaure Kalk zerfalle mit Salzsäure nicht in $SO_2 + S$ ($CaO,S_2O_2 + HCl = CaCl + SO_2 + S + HO$), sondern es bilde sich Trithionsäure und diese werde durch Kochen (resp. der trithionsaure Kalk) in Gyps und Schwefel zerlegt. Dem ist aber nach M. Schaffner nicht so; wendet man genügende Mengen von Salzsäure an, so zerfällt der unterschwefligsaure Kalk vollständig in SO_2, Schwefel, HO und CaCl. Gekocht wird natürlich bei der Zersetzung nicht, erst wenn die Zersetzung beendigt ist, wird die SO_2, die von der Flüssigkeit absorbirt, durch Erwärmen mit Dampf vollständig ausgetrieben.

2) Eine Schilderung der Rhenania findet sich im Amtl. Katalog der Ausstellung Preussens in Paris, Berlin 1867 p. 196.

3) Die chemische Fabrik in Aussig ist beschrieben im Oesterreich. Ausstellungs-Berichte, Wien 1869 VI p. 422.

4) Eine Beschreibung der Sodafabrik in Hruschau findet sich im Oesterr. Ausstellungs-Berichte, Wien 1869 VI p. 434.

Dies sind die pecuniären Seiten der Wiedergewinnung des Schwefels, aber auch in Hinsicht auf Hygiene ist diese Erfindung ein grosser Fortschritt zu nennen. Früher bedeckte man die Sodarückstände, die sich in der Nähe der chemischen Fabriken in so grossen Massen anhäufen, mit Erde. Allein diese Maassregel war sehr unvollständig, die Zersetzung der Sodarückstände ging nicht so schnell, aber doch allmälig von statten und wurde so eine reichliche und continuirliche Quelle von Schwefelwasserstoffgas, wodurch die Umgebung der Sodafabriken fortwährend belästigt wurde. Auf der Aussiger chemischen Fabrik wurden alte Sodarückstände zu Schwefel verarbeitet, die neun Jahre mit Erde bedeckt und noch in voller Zersetzung begriffen waren. Durch den Schwefelwiedergewinnungsprocess, der in seiner Ausführung geruchlos ist, wird der Schwefel aus den Rückständen entfernt und nach der Entschwefelnng bestehen dieselben im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk und Gyps, beides Körper, die geruchlos und keiner weitern freiwilligen Zersetzung mehr fähig sind. Die Sodarückstände sind also für alle Zeiten ein für alle Mal unschädlich gemacht. Es ist mithin auch die Unschädlichmachung der Sodarückstände auf eine glückliche Weise gelöst.

§. 194.

γ) P. W. Hofmann's Regenerationsverfahren.

Nach dem dritten Schwefelregenerationsverfahren von P. W. Hofmann in Dieuze bei Nancy geht die Wiedergewinnung von Schwefel Hand in Hand mit der Darstellung von Mangansuperoxyd aus den Rückständen von der Chlorkalkbereitung. Diese Soda- und Chlorrückstände haben nach den Untersuchungen von E. Kopp (in Turin) und von P. W. Hofmann nachstehende Zusammensetzung:

Sodarückstände.		*Chlorrückstände.*	
Schwefelnatrium (NaS)	2,9	Chlormangan	22,0
Schwefeleisen (FeS)	2,7	Eisenchlorid	5,5
Schwefelcalcium (CaS)	22,2	Chlorbarium	1,1
Aetzkalk (CaO)	8,6	Chlor	0,1
Kohlensaurer Kalk (CaO, CO_2)	13,6	Salzsäure	6,8
Kieselsaurer Kalk (CaO, SiO_3)	5,7	Wasser	64,5
Thonsaure Magnesia (MgO, Al_2O_3)	1,5		100,0
Chlor und Wasser	38,7		
Kohle	1,8		
	97,7		

Die Sodarückstände enthalten folglich gegen 12 Proc. Schwefel.

Die Verarbeitung dieser Rückstände geschieht durch sieben auf einander folgende Operationen:

1 und 2) Oxydation und Auslaugen der Sodarückstände. Es hat sich durch die Erfahrung herausgestellt, dass die

Oxydation wesentlich befördert wird, wenn man den festen Sodarückständen Manganoxyd oder Eisenoxyd zufügt. Diese Verbindungen gehen dabei in Schwefelmetalle über, welche ihrerseits wieder Sauerstoff aufnehmen und zu Oxyden werden, also den Sauerstoff der Luft an den Rückstand übertragen. Die alten aufgespeicherten Rückstände werden deshalb mit etwas Manganbrühe begossen und einige Tage lang der Luft ausgesetzt. Die neuen, täglich gewonnenen Rückstände werden dagegen anders behandelt, nämlich mit dem Schwefeleisen vermengt, welches bei der Fällung des Eisens gewonnen wird. Um das Eisen zu fällen, leitet man die (bei der Fällung des Schwefels) neutralisirte tägliche Ausbeute an Manganbrühe in ausgemauerte Bassins und mischt sie mit 4 bis 5 Kubikmetern von der täglichen Ausbeute an festen Rückständen (dem fünften Theile). Man rührt um, bis fast alles Eisen niedergeschlagen ist, d. h. bis die abfiltrirte Probe mit Schwefellauge keinen schwarzen, sondern einen grauen Niederschlag giebt. Nach einigen Stunden wird die überstehende, nun fast reine Lösung von Manganchlorür abgeleitet und die eisensulfidhaltige, breiförmige Masse in den Bassins mit dem Reste (20 Kubikmetern) der täglich producirten Rückstände gemengt. Die ganze Masse wird am vierten Tage ausgeschaufelt und in regelmässigen Haufen eine Woche lang der Luft ausgesetzt. Dies Umlagern verhindert, dass die Temperatur über 90° steigt. Andernfalls würde zu viel schwefelsaurer Kalk entstehen, ja die ganze Masse ins Glühen gerathen können. Man füllt sie darauf in andere Bassins mit doppeltem Boden ein. Drei derselben liegen in einer Reihe und jedes fasst den festen Rückstand eines Tages und 30 Kubikmeter Wasser. Das letztere sickert durch die Masse und sammelt sich zwischen den beiden Böden an. Durch eine Röhre kann es in das zweite und von da in das dritte Bassin gelassen werden. Aus diesem tritt es nach drei Tagen gesättigt und etwa 50° warm aus. Beim Erkalten setzen sich aus der tief gelben Flüssigkeit Krystalle ab. Die festen Rückstände werden nun herausgenommen, noch einmal zwei Tage lang der Luft ausgesetzt und aufs Neue ausgelaugt. Während die erste Oxydation und Auslaugung hauptsächlich Calciumpolysulfurete in Lösung bringt (*eaux jaunes*), wird jetzt vorwaltend unterschwefligsaurer Kalk gelöst. Die zweite Lauge (*eaux jaunes oxydées*) wird von der ersten getrennt in Cysternen angesammelt. Der feste Rückstand ist nunmehr nach 14tägiger Behandlung auf $^2/_3$ seines ursprünglichen Volumens zusammengeschrumpft. Wenn man ihn zum dritten Mal der Luft aussetzt, erwärmt er sich noch schwach, weil das noch darin enthaltene Schwefeleisen in Sulfat übergeht. Aber eine neue Auslaugung würde kein nutzbares Produkt liefern. Er kann ohne Schaden für das Erdreich fortgeschafft werden. Seine Zusammensetzung ist nach Hofmann:

Schwefelsaurer Kalk (CaO, SO_3)	66,2
Kohlensaurer Kalk (CaO, CO_2)	1,3
Kalk (CaO)	21
Eisenoxyd und Thonerde	7
Mangansalze	1,5
Unlösliches	3
	100,0

§. 195.

3) Die Fällung von Schwefel aus den gewonnenen Laugen geschieht mittelst der rohen, durch Stehen geklärten Manganbrühe, welche auf diese Weise von ihrer freien Salzsäure und ihrem Chlor befreit wird. Man kann den Zufluss der beiden schwefelhaltigen Laugen (*eaux jaunes* und *eaux jaunes oxydées*) so reguliren, dass bei ihrer Zersetzung kein Schwefelwasserstoff entweicht. Um aber auch bei fehlerhafter Operation von diesem Gase nicht belästigt zu werden, leitet man die Fällung in der folgenden Weise. Die beiden Laugen einerseits und die Manganbrühe andererseits werden durch Röhren zusammengeführt, aber nicht in einem offenen Bassin, sondern in einer Art von bleiernem Thurme von 1 Meter Höhe und 0,90 Meter Durchmesser, welcher in der Mitte eines Bassins steht. Etwas über dem Punkte, wo die Röhren zusammentreffen, fliessen durch zwei Seitenöffnungen die gemischten Flüssigkeiten aus dem Thurme in das Bassin. Ist die Farbe derselben gelb, so ist die Lösung sauer; ist sie schwarz, so ist die Lauge im Ueberschuss vorhanden und man regelt durch Hähne den Zufluss so, dass ein ganz geringer Ueberschuss von Lauge zugeführt und Schwefel gefällt wird, welcher nur wenig Schwefeleisen beigemengt enthält. Aus dem Dache des Thurmes entweichen die etwa gebildeten Gase durch eine Röhre, die in der Mitte eines Herdes austritt, auf welchem einige Stücke Holz brennen. Sie werden hier bei geringem Luftzutritte unvollständig verbrannt, so dass sich Schwefel an den Wänden des Ofens absetzt und die übrigen Gase, durch vorgelegte, mit Wasser gefüllte Kästen streichend (welche schweflige Säure zurückhalten), aus einer Abzugsröhre entweichen. Diese Vorrichtung hat nur einen hygienischen, keinen ökonomischen Vortheil. Der gefällte Schwefel wird mittelst Schaufeln aus den Bassins herausgeholt und getrocknet. Er beträgt 36 Proc. der in dem Rückstande enthaltenen Menge. Die hellgraue Masse enthält 90 Proc. reinen Schwefel. Die neutralisirte Manganbrühe wird durch Pumpen entfernt, um nun von Eisen befreit zu werden.

§. 196.

4) Fällung von Schwefeleisen. Dieser Process ist oben beschrieben worden. Man leitet die dabei gewonnene, fast eisenfreie Lösung in mit Asphalt ausgekleidete Behälter und setzt der ganzen

Menge 1 Kubikmeter gelber Lauge zu, um auch die letzten Reste des Eisens zu entfernen, damit in den folgenden Processen eisenfreies, für die Glasfabrikation geeignetes Manganoxyd gewonnen werde.

5) Fällung von Schwefelmangan. Die somit nur noch Chlorcalcium und Chlormangan enthaltende Lösung fliesst in andere Behälter ab. Man lässt gelbe Lauge zutreten (nicht oxydirte Lauge, weil unterschwefligsaures Mangan löslich, also nicht fällbar ist), bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach 24stündigem Stehen lässt man die jetzt völlig ausgenutzte Flüssigkeit fortlaufen, zuerst in eine Cysterne, wo sie von Regierungswegen auf ihre Neutralität geprüft wird, und dann in den Fluss. Das gefällte rosenrothe Mangansulfid enthält freien Schwefel. Es wird auf mit leinenen Filtern versehenen Bütten gewaschen und dann auf erwärmten Platten bei niederer Temperatur getrocknet. Die Gefahr der Entzündung wird umgangen, indem man die Stücke des Gemenges mit der Schaufel zerdrückt. Dies Sulfid enthält 58,6 Proc. Schwefel, wovon $^2/_3$ in Schwefelkohlenstoff löslich, also im freien Zustande darin enthalten sind. Der Niederschlag besteht danach aus 40 Proc. Schwefel, 55 Proc. Schwefelmangan und 5 Proc. Manganoxydul. Es kommen somit ungefähr 3 Atome Schwefel auf 1 Atom Mangan, ein Beweis, dass das Schwefelcalcium der gelben Lauge hauptsächlich aus Dreifach-Schwefelcalcium besteht. Dies schwefelhaltige Sulfid enthält 8 bis 10 Proc. von dem Schwefelgehalte der verarbeiteten Rückstände. Es bräunt sich an der Luft, indem es, wie Hofmann gefunden hat, in freien Schwefel und Manganoxyd übergeht. Hierin liegt die Gefahr der Selbstentzündung begründet, welche man in der angegebenen Weise verhütet.

6) Die Verbrennung des schwefelhaltigen Schwefelmangans nimmt man darauf in denselben Oefen vor, welche zur Verbrennung von Schwefel dienen, und leitet die schweflige Säure in die Bleikammern. Die zurückbleibende Asche besteht aus 44,5 Proc. Manganvitriol, 18,9 Proc. Mangansuperoxyd und 36,6 Proc. Manganoxydul.

7) Der letzte Process, die Verarbeitung der Asche, hat den Zweck, den Gehalt des Rückstandes an Manganoxyd zu vermehren und zugleich seine Schwefelsäure in der Form von reinem Glaubersalze nutzbar zu machen. Man mischt ihn deshalb mit der dem Sulfat entsprechenden Menge Natronsalpeter und erhitzt ihn in den gewöhnlichen Schwefelöfen. Dabei bilden sich Glaubersalz und salpetersaures Mangan, welches sofort in Mangansuperoxyd und Untersalpetersäure zerfällt:

$$\alpha)\ MnO, SO_3 + NaO, NO_5 = MnO, NO_5 + NaO, SO_3;$$
$$\beta)\ MnO, NO_5 = MnO_2 + NO_4.$$

Die rothen Dämpfe treten in die Bleikammern ein. Das Glaubersalz wird ausgelaugt. Der Rückstand besteht aus reinen Manganoxyden, welche 55 Proc. Superoxyd enthalten, also als Sauerstoffquelle dem

Braunstein gleichwerthig sind, während ihr Freisein von Eisen ihren Werth bedeutend darüber hinaus erhöht.

Von den behandelten Rückständen ist also nun der eine um $^1/_3$ an Volum verringert, seines schädlichen Einflusses beraubt worden; ausserdem werden 46 Proc. seines Schwefelgehaltes gewonnen. Der Chlorrückstand dagegen hat seinen Mangangehalt als Braunstein abgegeben.

Trotz seiner Complication ist vorstehendes Verfahren in Dieuze seit Jahren in Anwendung. Der im Jahre 1867 daselbst aus den Sodarückständen gewonnene Schwefel repräsentirte einen Werth von 16,000 Thalern.

§. 197.

Technisch wichtige Eigenschaften und Anwendungen des Schwefels.

Der Schwefel besitzt in seinem gewöhnlichen Zustande eine eigenthümliche gelbe Farbe, lässt sich leicht pulverisiren, hat ein specifisches Gewicht von 1,98—2,06, schmilzt bei 112° zu einer dünnflüssigen gelben Flüssigkeit, beginnt bei 160° dickflüssiger und pomeranzengelb zu werden, wird bei 220° zäh und röthlich, zwischen 240 und 260° sehr zäh und rothbraun, über 340° wieder etwas flüssiger, bis er, ohne seine dunkle Farbe zu verlieren, bei 420° zu sieden beginnt und sich in dunkelroth-braune Dämpfe verwandelt. Wenn man bis auf 230° erhitzten Schwefel durch Eintauchen in Wasser plötzlich abkühlt, so erhält man ihn weich und plastisch und er kann in diesem Zustande zu Abdrücken von Medaillen und überhaupt Gravirarbeiten benutzt werden. Da er nach einigen Tagen seine ursprüngliche Härte wieder erlangt, so können die Abdrücke, die er liefert, wieder als Matrizen dienen zur Verfertigung sehr reiner Formen. Wird der Schwefel bei Zutritt der Luft erhitzt, so verbrennt er zu schwefliger Säure. Er löst sich nicht in Wasser, in unbedeutender Menge in absolutem Alkohol und Aether, weit leichter in erwärmten fetten und flüchtigen Oelen (zu **Schwefelbalsam**), sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Steinkohlentheeröl, Benzol, Anilin und Chlorschwefel. Er löst sich ferner beim Kochen mit Natron- oder Kalilauge, mit Lösungen von Ein- oder Zweifach-Schwefelkalium oder -calcium, mit Lösungen gewisser Sulfosalze (z. B. der Verbindung SbS_3, NaS, welche dadurch in SbS_5, NaS übergeht) und endlich mit schwefligsauren Alkalien, welche dadurch in unterschwefligsaure Salze übergehen.

Man benutzt den Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation, zur Bereitung des Schiesspulvers, der Zündrequisiten und Schwefelfäden, zum Schwefeln des Weines und des Hopfens und überhaupt zur Herstellung von schwefliger Säure, zur Fabrikation von Zinnober, Musivgold und anderen Schwefelmetallen, zur Herstellung von Ultramarin, von Schwefel-

kohlenstoff, zum Kitten, zum Vulkanisiren und Hornisiren des Kautschuks und der Guttapercha etc. Eine wichtige Anwendung des Schwefels ist die zum Einpudern des Weinstocks bei der Traubenkrankheit.

§. 198.

Produktion von Schwefel.

Sicilien ist immer noch die Schwefelkammer für die chemische Industrie Europas. Die Gesammtausfuhr aus Sicilien betrug

1853	1,800,000 Ctr.
1855	2,000,000 ,,
1860	2,500,000 ,,
1865	3,550,000 ,,
1866	3,828,000 ,,
1867	3,724,000 ,,
1868	4,052,000 ,,

In Europa mag die Schwefelproduktion gegenwärtig (1869) über 7 Millionen Centner betragen, davon kommen auf

Italien	6,860,000 Ctr.
Spanien	80,000 ,,
Oesterreich	42,000 ,,
Norddeutschen Bund	15,000 ,,
Belgien	8000 ,,
Uebriges Europa	7000 ,,
	7,012,000 Ctr.

Selbstverständlich ist hierbei von dem regenerirten Schwefel der Sodafabriken Umgang genommen.

§. 199.

Die schweflige Säure.

Die schweflige Säure (acide sulfureux, *sulphurous acid*) SO_2, die einzige Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, welche durch directe Vereinigung der Elemente sich bildet, besteht in 100 Theilen aus

Schwefel	50
Sauerstoff	50

und wird erhalten

a) durch Oxydation des Schwefels,
b) durch Reduktion der Schwefelsäure
c) durch Combination von a) und b).

Die Darstellung der schwefligen Säure durch Oxydation des Schwefels geschieht α) durch Verbrennen von Schwefel (Stangenschwefel oder Schwefelblumen) an der Luft; β) durch Rösten von Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Bleistein etc., durch Rösten der Laming'schen Masse der Gasfabriken; γ) durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelpulver.

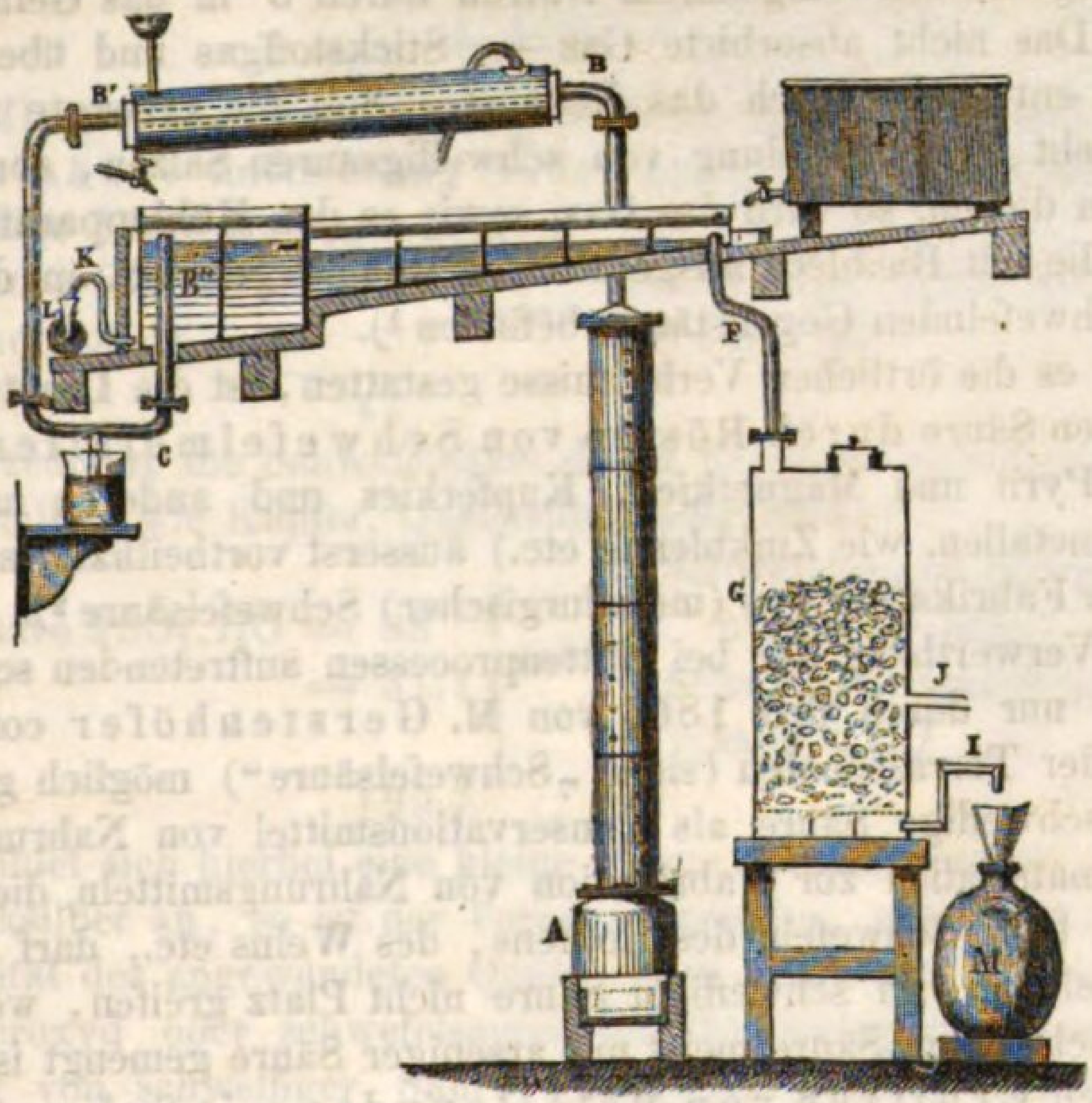
α) Durch Verbrennen von Schwefel. Diese Methode ist ohne Zweifel die gebräuchlichste:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Schwefel S} = 16\\ \text{Sauerstoff 2O} = 16\end{array}\right\} \text{ geben } \left\{ \text{Schweflige Säure } SO_2 = 32\right.$$

$$\overline{32}$$

Nach Payen bedient man sich zum Verbrennen des Schwefels und zum Reinigen des schwefligsauren Gases des folgenden Apparates (Fig. 94). Auf einer mit Lehm bestrichenen Blechschale oder auf einem

Fig. 94.



irdenen Teller im Ofen *A* wird der Schwefel verbrannt. Der Luftzutritt ist dergestalt zu reguliren, dass ein jedes Kilogramm Schwefel etwa 5 Kubikmeter Luft erhält. Die Verbrennungsgase gehen durch den innen mit Blei überkleideten Kühlapparat *B*, *B'*, der durch kaltes Wasser abgekühlt wird und von da in ein Gefäss von Blei (Fig. 95 im

Fig. 95.



vertikalen Durchschnitte), welches, wie es die Zeichnung zeigt, mit Zwischenwänden versehen ist, so dass das schwefligsaure Gas einen möglichst langen Weg zurückzulegen hat. Das in dem Kühlapparate condensirte schwefelsäurehaltige Wasser fliesst bei *C* ab. Die zur Absorption der schwefligen Säure dienende Flüssigkeit — Kalkmilch, Soda- oder Potaschenlösung — fliesst aus dem Reservoir *E* in das Absorptionsgefäss und bei *K* durch das Rohr *L* ab. Die nicht absorbirten Gase treten durch *F* in den Apparat *G*, in welchem Sodakrystalle sich befinden. Von diesen wird die schweflige Säure aufgenommen, welche als Lösung von schwefligsaurem Natron durch *J* in das Gefäss *M* abfliesst. Das nicht absorbirte Gas — Stickstoffgas und überschüssige Luft — entweicht durch das Rohr *J*. Soll die erzeugte schweflige Säure nicht zur Darstellung von schwefligsauren Salzen, sondern zum Schwefeln dienen, so wird das Gas, sowie es den Kühlapparat verlassen hat, in die mit Bleiblech ausgefütterten Räume geleitet, in denen sich die zu schwefelnden Gegenstände befinden [1]).

Wo es die örtlichen Verhältnisse gestatten, ist die Darstellung der schwefligen Säure durch Rösten von Schwefelmetallen (kupferhaltiger Pyrit und Magnetkies, Kupferkies und anderen natürlichen Schwefelmetallen, wie Zinkblende etc.) äusserst vortheilhaft, namentlich behufs der Fabrikation von (metallurgischer) Schwefelsäure [2]). Die vollständige Verwerthung der bei Hüttenprocessen auftretenden schwefligen Säure ist nur durch den 1866 von M. Gerstenhöfer construirten Schütt- oder Terrassenofen (siehe „Schwefelsäure") möglich geworden. Wo die schweflige Säure als Conservationsmittel von Nahrungsstoffen und Rohmaterialien zur Fabrikation von Nahrungsmitteln dienen soll, wie z. B. beim Schwefeln des Hopfens, des Weins etc., darf diese Art der Darstellung von schwefliger Säure nicht Platz greifen, weil die so erzeugte schweflige Säure meist mit arseniger Säure gemengt ist.

Durch Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel kann nur unter gewissen Bedingungen mit Nutzen schweflige Säure dargestellt werden. Man wendet an entweder Braunstein oder Kupferoxyd (III), ersterer giebt, je nach dem Gewichtsverhältniss der Materialien, entweder nur die Hälfte (I) oder sämmtlichen (II) angewendeten Schwefel in Gestalt von schwefliger Säure:

I. Braunstein MnO_2	= 43,6	geben	Schwefelmangan MnS	= 43,6
Schwefel 2 S	= 32		Schweflige Säure SO_2	= 32
	75,6			75,6

1) Hinsichtlich eines von Calvert construirten Apparates zur Darstellung von wässriger schwefliger Säure im Grossen siehe Jahresbericht 1858 p. 94.

2) Vergl. R. Wagner, Technolog. Studien, Leipzig 1868 p. 66; ferner Jahresbericht 1866 p. 106.

II. Braunstein $2MnO_2 = 87,2$ } geben { Manganoxydul[1]) $2MnO = 71,2$
Schwefel $S = 16$ } geben { Schweflige Säure $SO_2 = 32,0$

$103,2$ — $103,2$

III. Kupferoxyd $2CuO = 79,4$ } geben { Kupfersulfuret $Cu_2S = 79,4$
Schwefel $2S = 32$ } geben { Schweflige Säure $SO_2 = 32$

$111,4$ — $111,4$

Letztere Methode kann dann vortheilhaft sein, wenn man das zurückbleibende Kupfersulfuret auf Kupfervitriol verarbeiten kann.

§. 200.

Die Darstellung der schwefligen Säure durch **Reduktion der Schwefelsäure** findet häufig Anwendung, doch ist in vielen Fällen die schweflige Säure Nebenprodukt:

Schwefelsäure $SO_3 HO = 49$ } geben { Schweflige Säure $SO_2 = 32$
minus Sauerstoff $O = 8$ } geben { Wasser $HO = 9$

41 — 41

Man reducirt die Schwefelsäure durch Erhitzen derselben mit gewissen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber oder Silber:

Schwefelsäure $2SO_3, HO = 98$ } geben { Schwefelsaures Kupferoxyd $CuO, SO_3 = 79,7$
Kupfer $Cu = 31,7$ } geben { Schweflige Säure $SO_2 = 32$
Wasser $2HO = 18$

$129,7$ — $129,7$

Es bildet sich hierbei eine kleine Menge Schwefelkupfer. Wendet man Quecksilber an, so ist der Vorgang derselbe, nur bleibt, je nach der Quantität des angewendeten Quecksilbers, entweder schwefelsaures Quecksilberoxyd oder schwefelsaures Quecksilberoxydul zurück. Die Erzeugung von schwefliger Säure durch Reaktion der Schwefelsäure mittelst Silber findet im Grossen bei dem Affinirverfahren (Bd. I p. 218) statt.

Schwefelsäuredämpfe zerfallen beim Ueberhitzen in schweflige Säure, Sauerstoffgas und Wasser ($SO_3, HO = SO_2 + O + HO$). Zinkvitriol giebt bei starkem Erhitzen schweflige Säure und Sauerstoffgas ab ($ZnO, SO_3 = SO_2 + O + ZnO$).

In Fällen, in denen eine Verunreinigung der schwefligen Säure mit Kohlensäure und Kohlenoxydgas nicht nachtheilig ist, reducirt man die Schwefelsäure durch Kohlenstaub, Hobelspäne, Sägespäne etc.

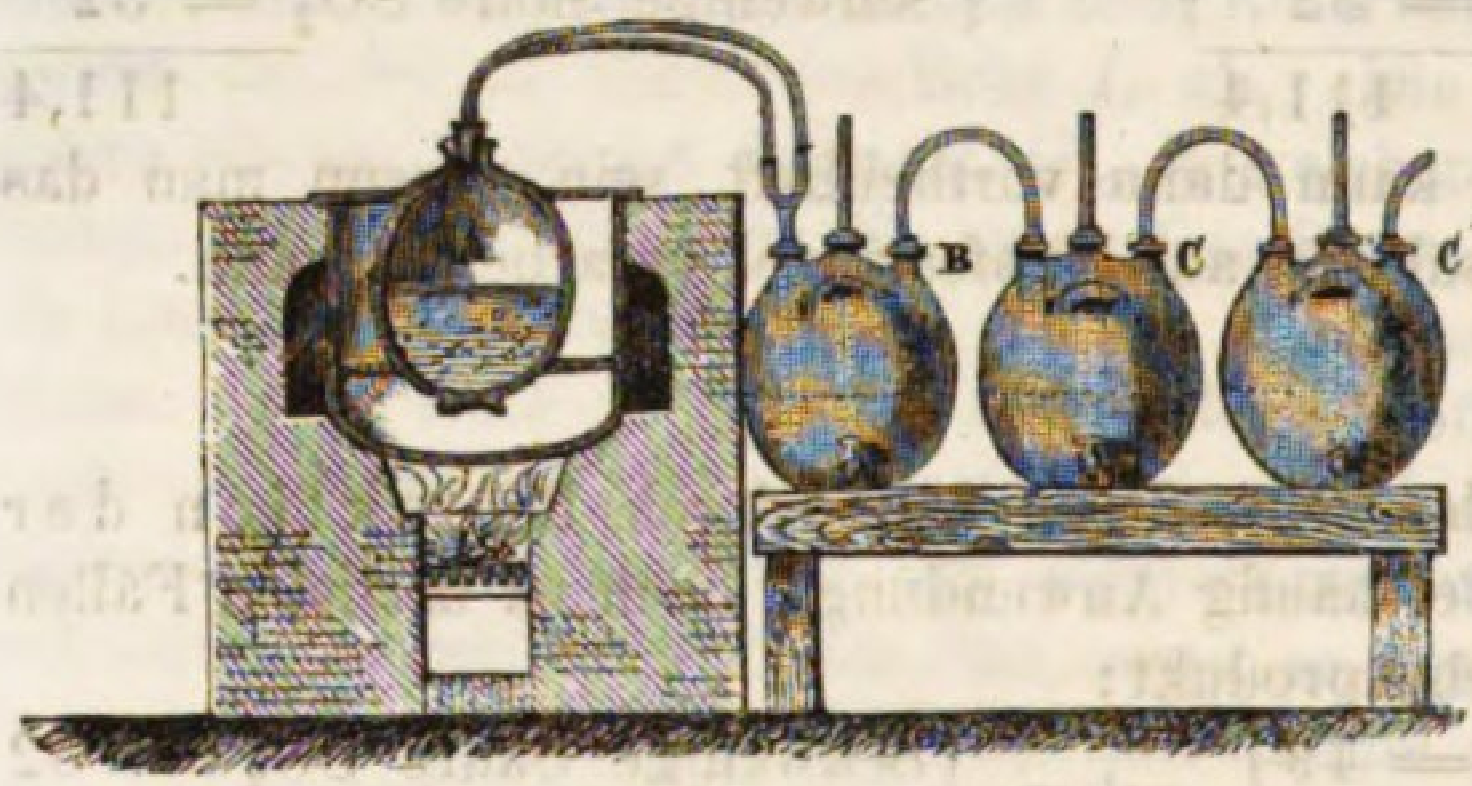
Schwefelsäure $2SO_3, HO = 98$ } geben { Schweflige Säure $2SO_2 = 64$
Kohle $C = 6$ } geben { Kohlensäure $CO_2 = 22$
Wasser $2HO = 18$

104 — 104

1) Richtiger wol Manganoxydul-Oxyd.

Man bedient sich des Fig. 96 dargestellten Apparates. In dem Glas- oder Thonballon *A* übergiesst man trockene Sägespäne mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt gelinde. Die sich entwickelnden Gase gehen durch ein Bleirohr in die erste Flasche *B*, in der sich nur eine kleine Menge Wasser befindet. Es setzen sich darin Kohlentheilchen und übergerissene Schwefelsäure ab. Besser ist es, in die erste Flasche eine kleine Menge einer Auflösung von schwefligsaurem Natron zu geben. Aus *B* gelangt das Gas nach *C* u. s. f. Die folgenden Flaschen enthalten entweder Wasser oder eine Lösung von kohlensaurem Natron, je nachdem man flüssige schweflige Säure oder Sulfite darstellen will. Da bei dieser Operation Schwefelsäure und Holz endlich vollständig in schweflige Säure, Kohlensäure und Wasser übergehen, so kann die Gasentwickelung ununterbrochen stattfinden, wenn man nur von Zeit zu Zeit bald neues Holz, bald neue Schwefelsäure zusetzt.

Fig. 96.



Da nach vorstehender Methode der dritte Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure verloren geht, so ist es klar, dass theoretisch diejenige Methode der Darstellung der schwefligen Säure den Vorzug vor allen andern verdient, nach welcher auch das letzte Dritttheil Sauerstoff als schweflige Säure auftritt. Nicht allein dass man das Gas in grösserer Menge erhielte, würde man es auch frei von Oxydationsprodukten des Kohlenstoffs darstellen. Die R e d u k t i o n d e r S c h w e f e l s ä u r e d u r c h S c h w e f e l sucht dies zu erreichen; sie ist als ein combinirtes Verfahren der Darstellung der schwefligen Säure durch Oxydation und durch Reduktion zu betrachten:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Schwefelsäure } 2\,SO_3, HO & = 98 \\ \text{Schwefel } S & = 16 \\ \hline & 114\end{array}\right\}\text{geben}\left\{\begin{array}{ll}\text{Schweflige Säure } 3\,SO_2 & = 96 \\ \text{Wasser } 2\,HO & = 18 \\ \hline & 114\end{array}\right.$$

Die Operation ist indessen sehr ungestüm und schwer zu regeln, da der Schwefel schon bei einer Temperatur schmilzt, die weit niedriger ist als die, bei der die Reaktion stattfindet. Mit der schwefligen Säure geht ferner häufig Schwefeldampf über, welcher sich in den Gasleitungsröhren absetzt und dieselben verstopft.

Bei der Darstellung des Glaubersalzglases ($NaO, SO_3 + C + SiO_3 = NaO, SiO_3 + CO + SO_2$) entweichen grosse Mengen von schwefliger Säure, welche gegenwärtig meist verloren gehen.

Auch durch Erhitzen von Eisenvitriol mit Schwefel ($FeO, SO_3 + 2 S = FeS + 2 SO_2$) erhält man schweflige Säure.

§. 201.

Eigenschaften und Anwendungen der schwefligen Säure.

Die schweflige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas von 2,21 spec. Gewicht, röthet Lakmus und wirkt bei Gegenwart von Wasser entfärbend auf viele Farbstoffe. Sie löst sich in Wasser in beträchtlicher Menge (1 Volumen Wasser absorbirt bei 18° 44 Volumen Gas). In Weingeist löst sie sich noch reichlicher als in Wasser. Leitet man feuchte schweflige Säure mit feuchter atmosphärischer Luft durch ein schwach erwärmtes Rohr, in welchem sich Platinschwamm, Bimsstein, Eisenoxyd oder Chromoxyd befinden, so wird sofort Schwefelsäure gebildet, ein Verhalten, das in technischer Beziehung alle Aufmerksamkeit verdient. Bei Gegenwart von Wasser treten alle höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs an die schweflige Säure Sauerstoff ab und verwandeln dieselbe zu Schwefelsäure, während sie selbst zu Stickoxyd reducirt werden. Chlor verwandelt die feuchte schweflige Säure gleichfalls in Schwefelsäure; Jod verhält sich gleichfalls oxydirend, es bildet sich hierbei Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Aus jodsauren Salzen fällt sie Jod, aus Gold- und Silberlösungen fällt sie beim Erwärmen die Metalle regulinisch. Mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, findet Schwefelausscheidung statt; Wasserstoff im Augenblicke des Freiwerdens bildet mit schwefliger Säure Schwefelwasserstoff und Wasser. Mit Kampher und sauerstoffhaltigen flüchtigen Oelen geht die schweflige Säure Verbindungen ein. Mit Natron, Kalk und Kali bildet sie in Wasser leicht lösliche Salze, welche in der Industrie Anwendung gefunden haben.

Die Hauptanwendung der schwefligen Säure in der Technik ist eine ebenso wichtige als mannichfaltige, sie dient vor allem zur Schwefelsäurefabrikation und zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natron, ferner, in der Papierfabrikation als Antichlor, zur Darstellung der E. Kopp'schen Krapppräparate [1]), zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak [2]), zum Aufschliessen von Alaunschiefer zum Zweck der Alaunfabrikation (Laminne's Patent) [3]), zum Extrahiren des Kupfers aus gewissen Kupfererzen, zum Conserviren (Schwefeln) des Weins, des Hopfens, der comprimirten Gemüse, der eingemachten Früchte, des Fleisches, des Dextrinsyrups, des Zuckersaftes bei der Rüben- und Rohrzuckerfabrikation, zum Bleichen von thierischen Substanzen (Seide,

1) Jahresbericht 1864 p. 646.
2) Jahresbericht 1864 p. 190.
3) Jahresbericht 1864 p. 270.

Wolle, Badeschwämme, Federn, Leim, Darmsaiten, Hausenblase), welche durch Chlor nicht farblos, sondern gelb gefärbt werden, von Korb- und Strohgeflechten, von arabischem Gummi u. s. w. Das Bleichen durch schweflige Säure lässt sich auf zwei wesentlich von einander verschiedene Ursachen zurückführen, nämlich in den meisten Fällen auf eine blosse Verhüllung, in einigen wenigen Fällen aber auf eine wirkliche Zerstörung des Farbstoffes. Die Pigmente der meisten blauen und rothen Blumen u. s. w. gehen mit der schwefligen Säure farblose Verbindungen ein; die Farbe ist aber nicht zerstört. Eine durch schweflige Säure gebleichte Rose erhält durch Befeuchten mit verdünnter Schwefelsäure ihre ursprüngliche rothe Farbe wieder. Die Farbstoffe der gelben Blumen verhalten sich indifferent gegen schweflige Säure und werden durch dieselbe nicht gebleicht. Manche Farben, wie das Indigblau, das Carmin und der gelbe Farbstoff der Seide, werden anfänglich durch schweflige Säure nicht gebleicht, später aber findet eine Bleichung statt dadurch, dass unter dem Einflusse des Lichtes der mit ihr gemengte Sauerstoff (als Ozon) eine Oxydation, d. h. eine Zerstörung der genannten Farben vermittelt.

Die sauerstoffentziehende Eigenschaft der schwefligen Säure hat man auch in neuerer Zeit als Feuerlöschmittel benutzt.

Unter den Salzen der schwefligen Säure ist besonders der einfach-schwefligsaure Kalk, $CaO,SO_2 + 2HO$ und in 100 Theilen aus

Kalk	35,90
schwefliger Säure	41,03
Wasser	23,07
	100,00

bestehend, beachtenswerth, indem dieses Sulfat drei werthvolle Eigenschaften, nämlich Haltbarkeit, leichte Transportfähigkeit und billigen Preis in sich vereinigt. Man stellt dieses Salz mit Hülfe derselben Vorrichtungen dar, mit denen der Chlorkalk dargestellt wird. Die gasförmige schweflige Säure leitet man in oder über pulverförmiges Kalkhydrat, welches man, auf Horden flach (3—6 Centim. hoch) ausgebreitet, in verschliessbaren Kammern aufgestellt hat, oder welches sich in hölzernen, um ihre Axe sich drehenden Fässern befindet, in welchem letzteren Falle, wegen steter Erneuerung der Berührungsflächen, die Absorption der schwefligen Säure weit rascher erfolgt. Damit die schweflige Säure in der gehörigen Menge aufgenommen werde, muss dem Kalkhydrat (CaO, HO) noch etwas mehr als 1 Aeq. Wasser (HO) zugesetzt werden, ehe es der Einwirkung der schwefligen Säure ausgesetzt wird. Bei seiner Verwendung wird aus dem Präparat die schweflige Säure je nach Umständen durch Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure etc. frei gemacht [1]).

1) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 169.

Die Schwefelsäurefabrikation.

§. 202.

Allgemeines.

Die **Schwefelsäure** (acide sulfurique, *sulphuric acid*), hat in Gestalt von sogenannter englischer Schwefelsäure die Formel SO_3,HO (= 49) oder $\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (= 98) und besteht in 100 Theilen aus

Schwefelsäure	Schwefel	32,6	81,5
	Sauerstoff	48,9	
Wasser			18,5
			100,0

Sie findet sich zuweilen fertig gebildet und unverbunden in der Natur, so kommt sie nicht selten in den Kratern der Vulkane vor, wahrscheinlich hier zunächst durch das schwefligsaure Gas veranlasst. So kommt z. B. Schwefelsäure vor in dem Fluss Pusambio (*rio vinagre*, Essigstrom), welcher aus dem Vulkane Puracé unweit der Stadt Popayan in Südamerika entspringt[1]). Nach **Boussingault**[2]) ist das Wasser des sauren Flusses zusammengesetzt aus

Schwefelsäure	0,00110
Salzsäure	0,00091
Thonerde	0,00040
Kalk	0,00012
Natron	0,00023
Eisenoxyd und Magnesia	Spuren
	0,00276

Nach **Berzelius**[3]) ist diese Angabe dahin zu berichtigen, dass in dem Wasser nicht schwefelsaure Thonerde und salzsaures Natron (Chlornatrium), sondern Natronalaun und Chloraluminium anzunehmen seien.

Reicher an Schwefelsäure ist die von **W. Degenhardt** am

1) Al. **de Humboldt** et **Bonpland**, Voyage aux régions équinoxiales du nouveau Continent. Tome X. Paris 1810 p. 220.
2) **Boussingault**, Ann. de Chim. et de Phys. LI p. 108.
3) **Berzelius**, Årsber. 1833 p. 185.

Paramo de Ruiz, einem thätigen Vulkane Neu-Granadas am Ursprunge des Quali, eines der Zuflüsse des Magdalenenstromes, im trachytischen Gebiete entdeckte Sauerquelle von 69 ° C. Sie enthält nach Lewy[1]):

Schwefelsäure	0,005181
Salzsäure	0,000851
Thonerde	0,000500
Kalk	0,000140
Natron	0,000360
Kieselerde	0,000183
Magnesia	0,000320
Eisenoxyd	0,000365
	0,007930

In dem Krater des gegenwärtig fast erloschenen Vulkans Mount-Indienne im östlichen Theile von Java befindet sich ein Schwefelsäuresee, aus welchem herab ein Bach von schwefelsäurehaltigem Wasser fliesst. Schwefelsäure findet sich ferner zu Lutera bei Viterbo, einen Bach bildend. Auch auf Island enthalten nach Robert die aus den Schwefelgruben von Krisank hervorbrechenden heissen Quellen freie Schwefelsäure. Eaton erwähnt der Schwefelsäure in beträchtlichen Mengen und von verschiedenen Concentrationsgraden in der Stadt Byron, Grafschaft Tenessee, 16 Kilometer südlich vom Eriekanal.

Die im Mineralreiche in den Sulfaten aufgespeicherte Schwefelsäuremenge ist eine ganz enorme, wie aus folgenden Beispielen sich ergiebt:

1	Centner	Gyps	enthält	46,5	Pfd.	wasserfreie	Schwefelsäure,
1	„	„	„	56,9	„	englische	„
1	„	Anhydrit	„	58,8	„	wasserfreie	„
1	„	Kieserit	„	57,9	„	„	„
1	„	Schwerspath	„	34,3	„	„	„
1	„	Cölestin	„	43,5	„	„	„

Leider ist die Schwefelsäure aus diesen Mineralien nur auf Umwegen und wol nie mit finanziellem Erfolg abzuscheiden.

Man unterscheidet im Handel zwei Sorten Schwefelsäure:

a) die rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure (Vitriolöl, acide sulfurique fumant, acide sulfurique dit de Nordhausen, *oil of vitriol*), destillirt aus Eisenvitriol oder schwefelsaurem Eisenoxyd oder zweifach-schwefelsaurem Natron oder durch Zersetzen von Glaubersalz mit Borsäure behufs der Fabrikation von Borax;

b) die englische oder gewöhnliche Schwefelsäure (acide sulfurique usuel) entweder aus schwefliger Säure mittelst Salpetersäure erzeugt, oder, obgleich höchst selten, aus natürlichen Sulfaten, wie z. B. Gyps, abgeschieden.

1) Lewy, Compt. rend. XXIV p. 397 et 449; Poggendorff's Annal. LXXI p. 444.

§. 203.

Rauchende Schwefelsäure.

In der Rothglühhitze werden alle schwefelsauren Salze zersetzt, mit Ausnahme der schwefelsauren Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden. Die meisten der in der Hitze zersetzten Sulfate geben ihre Schwefelsäure in Form eines Gemisches von schwefliger Säure und Sauerstoff ab, einige aber auch zum Theil oder gänzlich als Schwefelsäure. Selbstverständlich können nur diese letzteren zur Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure Anwendung finden. Seiner Billigkeit wegen giebt man dem Eisenvitriol zum Brennen des Vitriolöls den Vorzug. Dieses Salz zerfällt in der Rothglühhitze in Eisenoxyd, wasserfreie Schwefelsäure und schweflige Säure:

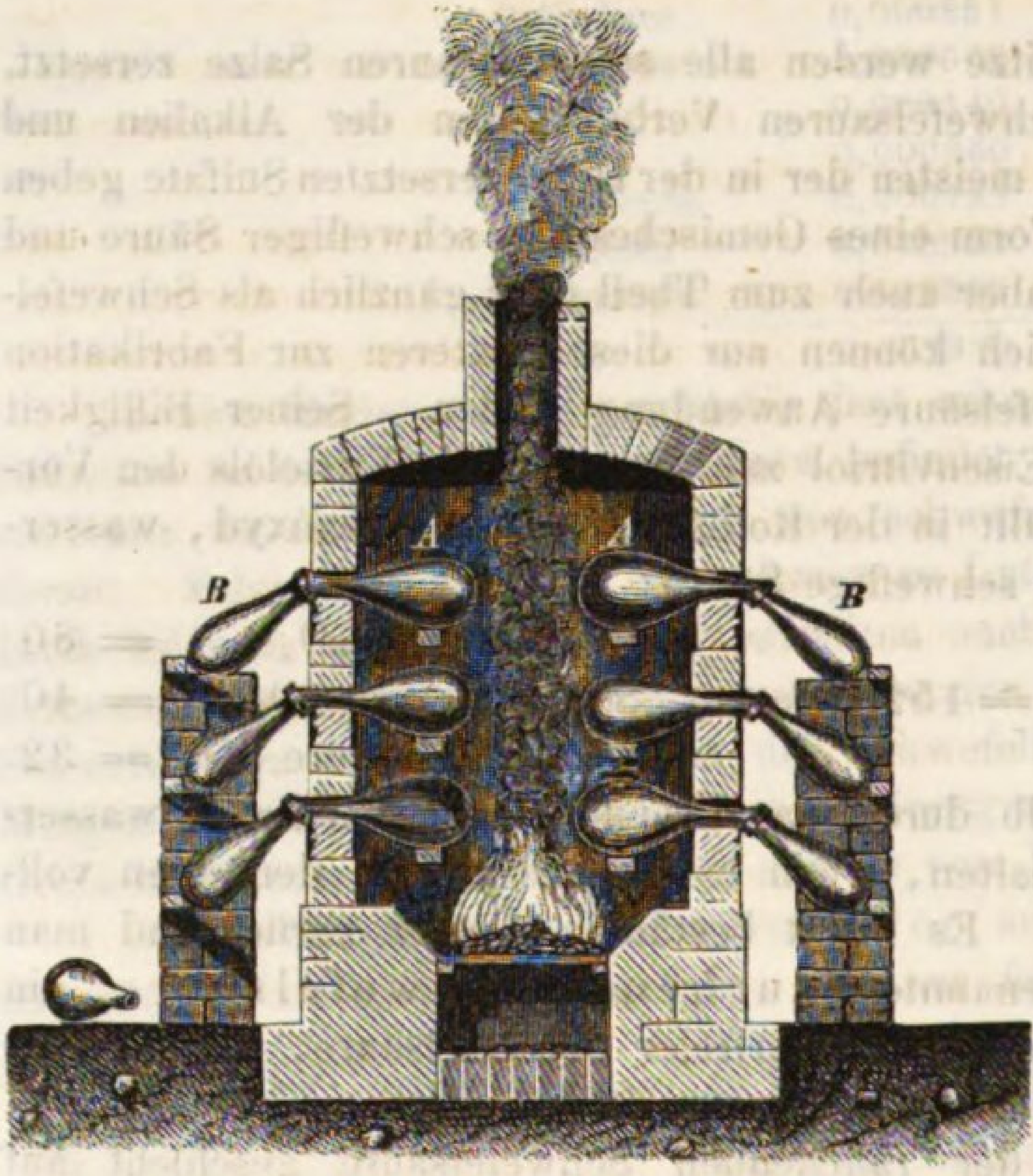
$$\text{Eisenvitriol } 2\,FeO, SO_3 = 152 \text{ liefert } \begin{cases} \text{Eisenoxyd } Fe_2O_3 & = 80 \\ \text{Schwefelsäure } SO_3 & = 40 \\ \text{Schweflige Säure } SO_2 & = 32. \end{cases}$$

Man würde deshalb durch das Brennen des Eisenvitriols wasserfreie Schwefelsäure erhalten, wenn es möglich wäre, denselben vollständig zu entwässern. Es bleibt beständig Wasser zurück und man erhält deshalb die sogenannte rauchende Schwefelsäure, ein veränderliches Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure, dem ersten Hydrate ($2\,SO_3 + HO$) und dem zweiten ($SO_3 + HO$).

Die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure geschieht auf folgende Weise: Die Eisenvitriollösung oder Vitriolmutterlauge wird bis zur Trockne abgedampft und in Kesseln möglichst entwässert. In einigen Vitriolbrennereien nimmt man das Entwässern in eigenen Calcinirhöhlen vor, welche in dem Brennofen angelegt sind. Die trockne Salzmasse (Vitriolstein) wird in dem Brennofen (Fig. 97) weiter behandelt. Dieser Ofen (in der Figur im vertikalen Querdurchschnitt dargestellt) ist ein Galeerenofen, in welchem die Feuerung zwei Reihen von feuerfesten irdenen Kolben *A*, deren Hälse so eingemauert sind, dass die Mündungen der Vorlagen *B*, *B* bequem in dieselben eingeführt und verkittet werden können, erhitzt. Unterhalb des Ofens befinden sich Entwässerungsräume (Darren, Calcinirhöhlen) für den Vitriol. Wenn die Kolben beschickt worden sind — ein jeder mit etwa 1 Kilogr. calcinirtem Eisenvitriol — fängt man an zu erhitzen; die zuerst übergehende schweflige Säure enthaltende wasserhaltige Schwefelsäure (Vitriolspiritus, Phlegma) wird gewöhnlich nicht aufgefangen. Beginnen aber weisse Nebel von wasserfreier Schwefelsäure sich zu zeigen, so legt man die Vorlagen, welche ungefähr 2 Loth Wasser enthalten, vor und beginnt die Destillation, nachdem die Fugen mit Kitt lutirt worden sind. Nach 36—48 Stunden ist die Destillation beendigt. Die Kolben werden von Neuem gefüllt und bei beginnender Destillation

dieselben Vorlagen mit der schon übergegangenen Säure abermals vorgelegt. Nach viermaligem Abtreiben hat das Vitriolöl die erforderliche Concentration. Der in den Retorten bleibende Rückstand ist rothes, noch etwas Schwefelsäure enthaltendes Eisenoxyd (Colcothar), verunreinigt durch kleine Mengen anderer Oxyde, welche sich schon als schwefelsaure Salze in der Vitriollösung oder Mutterlauge befanden. Die Ausbeute an rauchender Schwefelsäure beträgt zwischen 45 und 50 Proc. vom Gewicht des entwässerten Eisenvitriols.

Fig. 97.



Es ist einleuchtend, dass vorstehendes Verfahren kein rationelles ist, da die Hälfte der im Eisenvitriol enthaltenen Schwefelsäure zersetzt wird und verloren geht. Man destillirt daher weit zweckmässiger schwefelsaures Eisenoxyd, aus Colcothar und englischer Schwefelsäure bereitet, wobei man das in dem Kolben zurückbleibende Eisenoxyd immer wieder benutzen kann. Meist bringt man in die Vorlage englische Schwefelsäure und leitet in diese wasserfreie Schwefelsäure, die man durch Brennen von vollkommen entwässertem Eisenvitriol oder besser durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxyd erhält. So zu Davidsthal in Böhmen [1]), wo man jede Vorlage mit 0,18 Liter englischer Schwefelsäure beschickt. 14 Ctr. calcinirter Vitriolstein liefern dort in 36 Stunden — der Dauer einer Destillation — $5^1/_2$ Ctr. rauchende Schwefelsäure.

Das bei der Bereitung der Salpetersäure aus Chilisalpeter als Rückstand bleibende zweifach-schwefelsaure Natron ($NaO, SO_3 + HO, SO_3$) wird gegenwärtig in Frankreich ebenfalls zur Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure benutzt. Bei der Destillation bleibt

1) Jahresbericht 1861 p. 162.

Glaubersalz und ein Theil des Wassers zurück, während ein Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure mit Schwefelsäurehydrat übergeht.

Man hat in Frankreich angefangen, mit der Fabrikation von Borax die von rauchender Schwefelsäure zu verbinden. Zu diesem Zwecke destillirt man ein Gemenge von calcinirtem Glaubersalz und Borsäure und leitet die sich entwickelnden Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in englische Schwefelsäure.

Die rauchende Schwefelsäure ist ölartig, von bräunlich-gelber bis dunkelbrauner Farbe und stechendem Geruche nach schwefliger Säure. An der Luft raucht sie; beim Erhitzen giebt sie Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure. Ihr spec. Gewicht ist = 1,859—1,865 bei 15° C. Man benutzt sie fast nur noch zur Darstellung von Stiefelwichse und zum Auflösen des Indigs. 3—4 Theile rauchender Schwefelsäure lösen 1 Theil Indig, während von der englischen 7—8 Theile dazu erforderlich sind. Bei Anwendung von englischer Schwefelsäure ist nicht nur der grosse Ueberschuss von Schwefelsäure verloren, sondern auch für die Zwecke der Färberei nachtheilig.

§. 204.

Englische oder gewöhnliche Schwefelsäure.

Geschichtliches und Allgemeines.

Die englische oder gewöhnliche Schwefelsäure besteht in ihrer höchsten Concentration aus SO_3, HO, daher in 100 Th. aus

SO_3	40	81,5
HO	9	18,5
	49	100,0

Das technische Aequivalent der im Handel vorkommenden englischen Schwefelsäure ist jedoch nicht 49 (oder 98), sondern 53 (oder 106).

Das älteste Verfahren der Darstellung der Schwefelsäure bestand bekanntlich in dem Brennen von Eisenvitriol in steinzeugenen Retorten, daher ja der Name Vitriolöl. Im Anfang des 17. Jahrhunderts machte Angelus Sala die Beobachtung, dass beim Verbrennen von Schwefel in einem feuchten Gefässe sich Schwefelsäure bilde; er machte diese Beobachtung nutzbar und stellte nach diesem Verfahren in der Apotheke Schwefelsäure dar. Längere Zeit nachher setzte man auf den Rath von Lefèvre und Lemery hin zu dem Schwefel eine gewisse Menge von Salpeter, um die Verbrennung zu befördern. Dieses Verfahren der beiden französischen Chemiker fand in England zuerst im Grossen Anwendung. Ein gewisser Ward gründete auf dieses Princip zu Richmond bei London eine Schwefelsäurefabrik. Die Ballons, mit denen gearbeitet wurde, hatten eine Capacität von bis zu 300 Liter.

Durch dieses Verfahren fiel der Preis der Schwefelsäure, der bis dahin 32 Frcs. das Kilogramm betrug, auf 6 Frcs. Gegen das Jahr 1746 ersetzte man die Glasballons durch geräumige Bleikammern, in deren Mitte auf einer Eisenbahn ein Wagen gefahren wurde, welcher eine grosse Schale aus Schwarzblech trug, auf der man das Gemenge von Schwefel und Salpeter verbrannte. Diese wichtige Verbesserung verdankt man den beiden Engländern Roëbuck und Garbett. Die erste Bleikammer wurde in Birmingham errichtet, die zweite zu Prestonpans in Schottland. In Folge der Einführung der Bleikammern fiel der Preis der Schwefelsäure auf 40 Centimes. In Frankreich erstand die erste Schwefelsäurefabrik, die das Bleikammersystem adoptirte, in Rouen durch einen früheren Spinner aus England, Namens Holker. Im Jahre 1774 führte Lafolie das Einströmenlassen von Wasserdämpfen während der Verbrennung des Schwefels ein. Im Jahre 1810 ersann Holker der Enkel das System der continuirlichen Verbrennung. 1813 errichtete Holker, im Verein mit Darcet und Chaptal zu Nanterre bei Paris eine chemische Fabrik, in welcher auch Schwefelsäure mit Hülfe der neuen Verbesserungen dargestellt wurde. Gay-Lussac endlich verbesserte 1827 die Schwefelsäurefabrikation wesentlich dadurch, dass er für die Condensation der nitrösen Dämpfe durch die sogenannten Koksthürme Sorge trug; ausserdem führte er den Gebrauch der Salpetersäure anstatt des Salpeters zur Oxydation der schwefligen Säure ein. Perret und Söhne in Lyon verwendeten (in Frankreich zuerst) im Jahre 1832 Pyrite zur Erzeugung der schwefligen Säure, Wehrle und Braun in Oesterreich seit dem Jahre 1837. In England wendet man erst seit 1838 Kiese an, obgleich 1817 bereits Hill in Deptford sich des Schwefelkieses statt des Schwefels bedient hatte. In Sachsen, auf dem Harze und am Rheine trat gegen das Jahr 1840 zuerst metallurgische Schwefelsäure (beim Rösten des Bleiglanzes, Kupferkieses, der Zinkblende u. s. w. erhalten) auf. Ein weiterer Fortschritt in der Schwefelsäurefabrikation ist der, dass man den aus den Sodarückständen und den Leuchtgasreinigungsmitteln dargestellten Schwefel zur Darstellung von Schwefelsäure verwendet.

Nach den auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 gepflogenen Erhebungen ist das Quantum der alljährlich producirten Schwefelsäure ungefähr folgendes:

England	3,100,000	Ctr.
Frankreich	2,500,000	„
Zollverein	1,500,000	„
Belgien	416,000	„
Oesterreich	300,000	„
Nordamerika	100,000	„

Im Jahre 1855 betrug die Schwefelsäureproduktion im Zollverein kaum 500,000 Ctr. Die Zunahme der Menge der erzeugten Schwefel-

säure giebt den besten Gradmesser für den erfreulichen Aufschwung der chemischen Industrie Deutschlands.

Die Theorie des Processes ist bis auf die der jüngsten Zeit angehörenden Untersuchungen von H. Weber[1]) und Cl. Winkler[2]) im Dunkeln geblieben. Clément und Désormes suchten zuerst im Jahre 1806 zu zeigen, welche Rolle der Salpeter hierbei spielt. H. Davy glaubte 1812 den Schlüssel zur Erklärung des Processes in der Bildung gewisser Krystalle (Bleikammerkrystalle, aus HO, $SO_3 + NO_3, SO_3$ bestehend) gefunden zu haben, welche Ansicht auch bis auf die neueste Zeit herab fast allgemein angenommen blieb, bis Péligot zeigte, dass die Bildung dieser Krystalle nur eine zufällige, mit der Fabrikation in keinem nothwendigen Zusammenhange stehende sei.

§. 205.

Principien der Schwefelsäurebildung.

Zur Bildung der englischen Schwefelsäure sind bekanntlich auf 1 Molekül Schwefel 3 Moleküle Sauerstoff und 1 Molekül Wasser erforderlich. Der Sauerstoff stammt aus der Luft. Beim Verbrennen des Schwefels bei Luftzutritt, das ohne Hinderniss und mit Leichtigkeit bei einer Temperatur von etwa 280° C. erfolgt, verbindet sich der Schwefel nur mit 2 Molekülen Sauerstoff, damit die gasförmige schweflige Säure bildend. In analoger Weise geben die in den Schwefelsäurefabriken benutzten Schwefelmetalle (Pyrite, Kupferkiese, Zinkblende, Bleiglanz, Fahlerze) beim Erhitzen im Röstofen ihren Schwefel zum grössten Theile in Gestalt von schwefliger Säure ab, wenngleich, wie Fr. Knapp's und Fortmann's Versuche zeigen, beim Rösten von Pyriten, neben der schwefligen Säure nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefel als Schwefelsäure auftreten. Zu der durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Kiesen entstandenen schwefligen Säure muss aber noch ein drittes Molekül Sauerstoff neben der erforderlichen Menge von Wasser treten, damit englische Schwefelsäure entstehe. Findet nun auch der Uebergang von schwefliger Säure zu Schwefelsäure an feuchter Luft von selbst statt und schneller noch bei Gegenwart gewisser poröser Körper wie Platin, Bimsstein, Thon, Asbest etc., welche im wesentlichen durch ihre Eigenschaft, Sauerstoff anzuziehen und in ihren Poren zu verdichten, wirken, so hat sich doch für den Fabrikbetrieb zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure nur die Salpetersäure als geeignet erwiesen; nur sie und ihre Reduktionskörper vermögen den atmosphärischen Sauerstoff thätig zu machen und in Form von Ozon auf die schweflige Säure zu übertragen.

1) Jahresbericht 1864 p. 157; 1866 p. 114; 1867 p. 166.
2) Jahresbericht 1867 p. 174.

Die Salpetersäure kann als bestehend angesehen werden aus 1 Molekül Stickoxyd und 3 Molekülen Ozon ($NO_2 + 3\,\Theta = NO_5$). Bei der Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Salpetersäure bei Gegenwart von Wasserdampf bildet sich neben Schwefelsäure Untersalpetersäure, welche ein neues Quantum schwefliger Säure oxydirt, sich dabei in salpetrige Säure verwandelnd, die ein drittes Molekül schwefliger Säure in Schwefelsäure überführt und dadurch in Stickoxyd übergeht, das bei Vorhandensein von Sauerstoff zu Untersalpetersäure wird und so den Kreislauf aufs Neue beginnt. Diese Uebertragung des atmosphärischen Sauerstoffs geht am besten vor sich bei einer Temperatur von 40—50° und bei Gegenwart eines gewissen Quantums von Feuchtigkeit. Bei Ueberschuss von Wasser wird salpetrige Säure, wie die Versuche von R. Weber — 1868 — gezeigt haben, durch schweflige Säure leicht zu Stickoxydulgas reducirt, wodurch ein erheblicher Verlust an Salpetersäure herbeigeführt werden kann.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass die Schwefelsäurefabrikation zwei Processe ausführt, nämlich:

α) die Darstellung der schwefligen Säure;

β) die Ueberführung derselben in englische Schwefelsäure.

Was den ersten Process, die Beschaffung der schwefligen Säure betrifft, so ist derselbe auf einfache Weise auszuführen, indem er im Wesentlichen darauf zurückkommt, in einem geeigneten Ofen den Schwefel mittelst Luft zu verbrennen oder die Schwefelverbindungen (wobei allerdings die Produktion von schwefliger Säure häufig Nebensache und das Röstprodukt Hauptsache ist) zu rösten.

Die zweite Phase, die vollständige Umwandelung der schwefligen Säure in englische Schwefelsäure ist minder einfach, da alle in Wechselwirkung tretenden Agentien Gase sind und deshalb einen enormen Raum beanspruchen, der um so grösser ist, als man sich, so lange ein wirklich billiges Verfahren der Sauerstoffdarstellung aus der Luft nicht existirt, zur Oxydation der schwefligen Säure der atmosphärischen Luft bedienen muss, die neben 21 Vol. Sauerstoff 79 Volumina Stickstoffgas enthält.

Von den Luftmengen, die zur Schwefelsäurebildung unerlässlich sind, giebt folgende Rechnung ein Bild, obgleich in der Praxis eine weit erheblichere Menge Luft einströmt, als hier angenommen wird [1]:

1 Kilogr. Schwefel braucht zur Ueberführung in Schwefelsäure 1500 Grm. = 1055 Liter Sauerstoff = 5275 Liter Luft (welche 4220 Liter Stickstoff enthalten). Wird der Schwefel aber in Gestalt von Pyrit (FeS_2) verwendet, so erfordert 1 Kilogr. Schwefel 6595 Liter

1) In einer belgischen Schwefelsäurefabrik benutzt man zur Umwandlung von 1 Kilogr. Schwefel in Schwefelsäure

bei reinem Schwefel	7060	Liter Luft,
in Form von Pyrit	8320	„ „

Luft (mit 5276 Liter Stickstoff). Man wird der Wahrheit ziemlich nahe kommen, wenn man annimmt, dass, sorgfältige Ueberwachung des Betriebes vorausgesetzt (wobei 100 Kilogr. Schwefel 306 Kilogr. Schwefelsäure von 1,843 spec. Gewicht liefern), bei der Ueberführung von 100 Kilogr. Schwefel in Schwefelsäure gegen 600 Kubikmeter Gase von 40—50° C. (Blutwärme) mit einander in Wechselwirkung treten. In der Praxis nimmt man gegenwärtig allgemein an, dass der Schwefelsäureapparat für jeden Centner zu fabricirender Schwefelsäure (die Anwendung von Schwefel, nicht von Pyrit vorausgesetzt) 120 Kubikmeter Raum darbieten muss. Bei Anwendung von Pyrit muss die Capacität der Bleikammersysteme weit grösser sein als bei Anwendung von sicilianischem Schwefel (in der Regel ist das Verhältniss wie 45 : 30).

Der normale Durchschnittsgehalt der Gase an schwefliger Säure soll 6 bis 7 Volumenprocente betragen. Macht er mehr aus, so ist die Umwandelung der schwefligen Säure in Schwefelsäure eine unvollständige (Wright[1])).

Zur Vollendung der Reaktion gehört ausserdem noch Zeit, da die in der Praxis angewendete Salpetersäuremenge zu Stickoxydgas reducirt und dieses wieder 40—50 Mal nach einander oxydirt und reducirt werden muss, bis alles vorhandene schwefligsaure Gas in Schwefelsäure übergeführt worden ist. Hierzu sind mehrere Stunden erforderlich.

Wie schon hervorgehoben, findet die Schwefelsäurebildung bei einer der Blutwärme entsprechenden Temperatur am normalsten statt.

§. 206.

Rohstoffe der Schwefelsäurefabrikation.

Die Rohmaterialien für die **Erzeugung der schwefligen Säure** sind 1) der Rohschwefel, 2) regenerirter Schwefel aus den Sodarückständen, 3) Schwefel vom Reinigen des Steinkohlengases, 4) Pyrite und ähnliche Schwefelmetalle.

1) Der **Rohschwefel**, wie er in den Schwefelsäurefabriken Anwendung findet, ist meist sicilianischer. Die Prüfung desselben auf Unreinigkeiten geschieht einfach durch Abwägen von 10 Grm. in einer Porcellanschale, Anzünden und Abbrennen in einem mit Zug versehenen Raum und Zurückwägen des Rückstandes. Bei 7 Proben von Rohschwefel verschiedenen Ursprungs betrug die zurückbleibende Asche in Procenten

0,62; 0,89; 1,07; 1,55; 0,39; 0,97; 1,3.

2) **Regenerirter Schwefel.** Seit der Einführung der Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen (vergl. Seite 297

1) Jahresbericht 1867 p. 177.

und 524) sind die grossen Sodafabriken in Aussig, Mannheim, Utrecht, Dieuze, Aachen etc. zugleich Werkstätten geworden für eine grossartige Schwefelgewinnung. Der regenerirte Schwefel geht theils als Stangenschwefel in den Handel, theils dient er sofort in der Fabrik zur Erzeugung von Schwefelsäure. Regenerirter Schwefel von M. Schaffner in Aussig (a) und von L. Mond in Widnes (b) gab folgende Rückstände:

(a)	(b)
0,256—0,301	0,42—0,48 Proc.

Grauer Schwefel aus Dieuze bei Nancy hinterliess einen Rückstand von 1,03 Proc. In der genannten chemischen Fabrik in Dieuze wurden im zweiten Semester des Jahres 1867 aus regenerirtem Schwefel und dem Schwefelmangan, das beim Verarbeiten der Chlorrückstände [1]) sich bildet, 737,352 Kilogr. Schwefelsäure von 66 ° B. dargestellt.

3) Schwefel aus der Steinkohle. Die zur Leuchtgasbereitung dienende Steinkohle (Gaskohle) enthält durchschnittlich 1 Proc. Schwefel (meist in Form von Eisenkies), der bei der Destillation zum grössten Theile in Gestalt von Schwefelwasserstoffgas entweicht. Bei der Reinigung des Leuchtgases wendet man zum Entschwefeln die Laming'sche Mischung an, ein Gemenge von Eisenoxyd und porösen Körpern, in welchem sich nach und nach der Schwefel bis zur Menge von 40—60 Proc. ansammelt. F. C. Hill röstet nun das schwefelhaltige Gemenge in einem besonderen, in England patentirten Röstofen, um einerseits schweflige Säure für die Schwefelsäurefabrikation, anderersiets Eisenoxyd zu erzeugen, das von Neuem zur Entschwefelung des Kohlengases verwendet wird. In die grosse Schwefelsäurefabrik des Düngerfabrikanten und Agrikulturchemikers J. B. Lawes zu Barking Creek an der Themse wurden von dem schwefelhaltigen Gemenge aus den Gasfabriken abgesetzt

im Jahre 1859	14,740	Centner,
„ „ 1860	40,700	„
„ „ 1861	43,600	„

1 Tonne (= 20 Centner) dieses Gemenges giebt $1^1/_4$ Tonne (= 25 Centner) englischer Schwefelsäure. Die Steinkohlenmenge, welche allein in London jährlich zur Darstellung von Leuchtgas Anwendung findet, enthält 10,000 Tonnen (= 200,000 Centner) Schwefel, entsprechend 30,625 Tonnen (= 612,500 Centner) englischer Schwefelsäure [2]).

4) Schwefel in Form von Schwefelmetallen. Unter den in der Natur in grosser Menge sich findenden Schwefelmetallen, die in der Schwefelsäurefabrikation Verwendung finden, steht der Pyrit

1) Jahresbericht 1868 p. 196.
2) Jahresbericht 1863 p. 207.

(Schwefelkies, Eisenkies, FeS_2 mit 53,3 Proc. Schwefel) oben an. Da viele Pyrite kleine Mengen von Kupferkies und ähnlichen Kupfererzen enthalten, so geht meist die Schwefelsäuregewinnung mit der hydrometallurgischen Darstellung des Kupfers aus den Röstrückständen Hand in Hand.

Die Hauptfundorte der Pyrite sind:

Frankreich: Im Rhonedepartement (bei Chessy und Sainbel) finden sich reiche Pyritlager, die der grossen chemischen Fabrik von Perret und Sohn in Chessy das Material liefern. 1866 wurden 62,440 Tonnen Pyrit gefördert, die nebenbei 180 Tonnen (3600 Ctr.) Cementkupfer lieferten. Im Departement du Gard, unweit Alais findet sich ebenfalls Pyrit in reichlicher Menge. Die Produktion betrug 1865 37,728 Tonnen im Werthe von 550,000 Frcs., wovon der dritte Theil von der chemischen Fabrik zu Salyndres verwendet wird. Dieser Pyrit ist durch seinen Goldgehalt bemerkenswerth; in der Tonne finden sich 10—100 Grm. Gold.

Belgien: In den Provinzen Namür und Lüttich (namentlich bei Rocheux) findet sich Pyrit (mit 40—50 Proc. Schwefel und kleinen Mengen von Thallium) in grosser Menge, der zum Theil nach England geht.

Die Förderung betrug

1850	4,084	Tonnen,
1860	42,513	„
1864	28,956	„
1866	35,258	„
1868	40,224	„

Grossbritannien: Der irische Pyrit aus den Wicklowminen, die seit 1838 ausgebeutet werden, enthält 30—35 Proc. Schwefel, der aus dem Avocathale 44 Proc. Er zeichnet sich durch hohen Kupfergehalt aus. In der Grafschaft Wicklow wurden an Pyrit gefördert

1861	91,803	Tonnen im Werthe von	933,000 Frcs.
1866	112,686	„ „ „ „	1,475,000 „

Diese Pyrite werden von den Schwefelsäurefabriken von Dublin, Cork und Belfast consumirt. Der Cornish-Pyrit (aus Dorset, Devon und Cornwall) kommt mit Blei- und Kupfererzen vor und enthält 25—30 Proc. Schwefel, 1—2 Proc. Kupfer und häufig Arsen.

Zollverein: Das grösste Pyritlager des Zollvereins ist das 1852 aufgefundene bei Meggen in Westfalen, $^3/_4$ Stunden unterhalb der Ruhr-Sieg-Bahn (Station Altenhunden). Die jährliche Förderung beträgt über 2 Millionen Centner, wovon ein guter Theil nach Newcastle geht. Nach einer Analyse von R. Fresenius[1]) enthält dieser Schwefelkies (von der Gewerkschaft Sicilia) 45,42 Proc. Schwefel und nur 0,02 Proc. Arsen.

1) Jahresbericht 1867 p. 164.

Schweden und Norwegen. Die zu Fahlun und zu Dylta, ferner in Norwegen in unerschöpflicher Menge vorkommenden Pyrite finden sich neben Kupfererzen. 1865 betrug die Förderung 11,200 Tonnen (im Werthe von 228,000 Frcs:), die zum Theil nach England gehen.

Spanien und Portugal. Die grössten Lagerstätten von Pyrit in Spanien besitzt die Provinz Huelva und die Sierra von Tharsis, die seit 1855 ausgebeutet werden. Die Produktion betrug 1863 246,137 Tonnen im Werthe von 3,907,000 Frcs. Die Lager von Huelva setzen sich in Portugal in die Provinz Alemtejo fort. Bis vor wenigen Jahren kam der grösste Theil der iberischen Pyrite von den Werken James Mason's, die unweit des Flusses Guadiana liegen. Seit einiger Zeit kommen jedoch auch grosse Mengen von der *Tharsis Mining Company*, die, von Glasgower Kapitalisten gegründet, zahlreiche Minen besitzt. Mason's Pyrit enthält 50 Proc. Schwefel und 3 bis 4 Proc. Kupfer, der Tharsis-Pyrit dagegen 48—50 Proc. Schwefel und 4—5 Proc. Kupfer.

Die Ausfuhr von portugiesischem Pyrit aus Pommorao (einem Hafenorte des Flusses Guadiana) betrug

1860	36,892,109	Tonnen,
1863	115,383,170	„
1865	142,478,595	„
1866	167,028,402	„

Die iberischen Pyrite machen reichlich die Hälfte von allem Schwefelkies aus, der in der Schwefelsäurefabrikation Englands Anwendung findet.

Auch der Alluvialpyrit, der in koprolithenähnlichen Stücken (in Deutschland hier und da Mergelnüsse genannt) in Belgien, bei Paris und an vielen Orten Deutschlands sich findet, findet zuweilen zur Schwefelsäurefabrikation Verwendung. Dasselbe gilt von den bei der Aufbereitung der Steinkohle bleibenden Rückständen [1]), *Coal Brasses* oder *Scotch Gold* genannt, die eine billige Schwefelquelle für die Schwefelsäure der Düngerfabriken ausmachen.

Seit der Einführung der Röstöfen von Perret, Spence und M. Gerstenhöfer wird die beim Verhütten kiesiger Kupfererze etc. entwickelte schweflige Säure zur Darstellung von (metallurgischer) Schwefelsäure verwendet. Wie gross die Menge des Schwefels ist, die beim Erzrösten meist verloren geht, ergiebt sich aus einer Berechnung Leplay's [2]), nach welcher der jährlich in den Hütten von Süd-Wales ausgetriebene Schwefel einen Werth von 200,000 Pfd. Sterl. (= 1,3 Millionen Thlr.) repräsentirt. Jährlich gingen 46,000 Tonnen Schwefel in die Luft, welche derselben 92,000 Tonnen schweflige Säure (ent-

1) Jahresbericht 1859 p. 137.
2) John Percy, Die Metallurgie, 1862 Bd. I p. 401.

sprechend 1,400,000 Ctr. englische Schwefelsäure) zuführen. Auf den Mansfelder Kupferhütten, in dem Communion-Bergamt Goslar am Harz, im sächsischen Erzgebirge, in Süd-Wales und an anderen Orten gewinnt man gegenwärtig als metallurgisches Nebenprodukt grosse Mengen von Schwefelsäure [1]).

In der Rhenania bei Aachen und in Zwickau verwendet man zum Theil Zinkblende bei der Schwefelsäurebereitung.

Zum Probiren der Kiese wendet man vielfach die von Pelouze [2]) angegebene Probe an, die von A. W. Hofmann [3]) als eine vortreffliche bezeichnet wird, während G. Lunge [4]) sie eine ganz unzuverlässige nennt. Nach ihr mischt man 1 Grm. des fein gepulverten Pyrites mit 5 Grm. calcinirter Soda, 7 Grm. chlorsaurem Kali und 5 Grm. Chlornatrium und glüht das Gemenge etwa 10 Minuten lang. Nach dem Erkalten wird das Gemisch mit warmem Wasser ausgezogen und in der Flüssigkeit die Menge des kohlensauren Natrons mit Hülfe von titrirter Schwefelsäure bestimmt. Die Differenz zwischen der angewendeten Schwefelsäure und der zur Sättigung von 5 Grm. calcinirter Soda erforderlichen giebt die Menge der Schwefelsäure, die aus dem Pyrit sich bildete, und somit auch die Menge des Schwefels in dem Kiese.

G. Lunge zieht es vor, den Pyrit mit Salpetersäure von 1,50 spec. Gewicht zu lösen, aus der Lösung die Schwefelsäure als Bariumsulfat zu fällen und als solches zu wägen. Warren [5]) röstet den Pyrit und benutzt zur Bestimmung der entstandenen schwefligen Säure die Eigenschaft des Bleisuperoxydes, mit schwefliger Säure zu Bleisulfat ($PbO_2 + SO_2 = PbO, SO_3$) zusammenzutreten.

Eine von Anthon [6]) herrührende, sehr beachtenswerthe technische Prüfungsmethode der Kiese auf ihren Procentgehalt an wirklichem Pyrit gründet sich auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes (Pyrit hat eine Dichte von 4,9—5). Sie ist natürlich nicht geeignet zur Prüfung von Schwefelkiesen, welche Bleiglanz, Blende und andere schwere kiesige Erze enthalten, auch nicht zur Erkennung von niedrigeren Schwefelungsstufen des Eisens (z. B. Magnetkies) im Schwefelkiese.

§. 207.

Das zur Schwefelsäurefabrikation neben der schwefligen Säure erforderliche zweite Material ist die Salpetersäure oder die

1) R. Wagner, Technolog. Studien, Leipzig 1868 p. 66.

2) Jahresbericht 1861 p. 148.

3) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 15 („the simple, accurate and expeditious process is a real acquisition to the sulphuric acid manufacturer").

4) Dingler's polyt. Journ. CLXXXVI p. 207.

5) Jahresbericht 1867 p. 164.

6) Dingler's polyt. Journ. CLXI p. 119.

salpetrigen Gase, die man durchgängig gegenwärtig aus dem Natronsalpeter darstellt. Bei dem früheren Verfahren der Schwefelsäuredarstellung mit periodischem Betriebe wurde zur Beschaffung der salpetrigen Gase ein Gemenge von 100 Th. Kalisalpeter mit etwa 10 Th. Schwefel entzündet, eine Methode, die als höchst irrationell bald verlassen wurde.

Gegenwärtig zersetzt man den Natronsalpeter mittelst Schwefelsäure und zwar entweder, indem man in gewöhnlicher Weise Salpetersäure darstellt und diese dann verwendet, oder, indem man Natronsalpeter, in kleinen Portionen mit Schwefelsäure gemengt, in eisernen Töpfen durch die beim Verbrennen des Schwefels in dem Brennofen erzeugte Wärme zersetzt. Man verwendet hierzu Kammersäure.

Hier und da bedient man sich auch in der Schwefelsäurefabrikation derjenigen salpetrigen Gase, die als Nebenprodukt bei der Darstellung gewisser Präparate auftreten, so z. B. bei der Bereitung von Oxalsäure durch Behandeln von Melasse mit Salpetersäure (eine Methode, die durch die Oxalsäurefabrikation aus Sägespänen und schmelzendem Alkalihydrat [1]) längst verdrängt ist), bei der Darstellung von Arsensäure und salpetersaurem Eisenoxyd (Eisenbeize [2])), von salpetersaurem Silberoxyd, von kieselsaurem Natron (vergl. Seite 291), beim Aufschliessen von Chromeisenstein mit Salpeter [3]) u. s. w.

Für Düngerfabriken zum Aufschliessen der Knochen und natürlichen Phosphate bestimmte Schwefelsäure wird mitunter mit Hülfe von salpetrigen Dämpfen dargestellt, die bei der Bereitung von Nitrobenzol massenhaft auftreten.

Eigenthümlich ist das Verfahren der Beschaffung der salpetrigen Dämpfe in der Fabrik von Tennant in Glasgow (nach dem Patent von Dunlop [4])), nach welchem man (vergl. Seite 246) Schwefelsäure auf ein Gemenge von 3 Aeq. Kochsalz und 1 Aeq. Natronsalpeter einwirken lässt, wobei Chlorgas und Untersalpetersäure sich entwickeln. Man trennt beide Gase, indem man dieselben durch Schwefelsäure von 1,75 spec. Gewicht gehen lässt. Das Chlor geht unabsorbirt durch und dient zur Chlorkalkfabrikation, während die Lösung der Untersalpetersäure in Schwefelsäure, in den Schwefelsäurebetrieb eingeführt, beim Mischen mit Wasser die Untersalpetersäure wieder abgiebt.

Was den Verbrauch an Natronsalpeter in der Schwefelsäurefabrikation betrifft, so rechnet man

bei Anwendung von Schwefel 6 bis 9 Proc. vom Schwefelquantum,
" " " Pyriten bis zu 10 " " "

1) Jahresbericht 1858 p. 119 u. 427; 1862 p. 515; 1864 p. 492; 1865 p. 405.

2) Jahresbericht 1866 p. 114.

3) Jahresbericht 1862 p. 202.

4) Jahresbericht 1857 p. 105; 1858 p. 122; 1859 p. 150.

Zur Verminderung des Salpeterverbrauchs dienen die von Gay-Lussac in den Betrieb eingeführten Koksthürme, in welchen die aus der letzten Kammer entweichenden Gase mit concentrirter Schwefelsäure zusammentreffen, wodurch die salpetrigen Bestandtheile vollständig absorbirt werden. Cl. Winkler[1]) fand in der Thurmsäure der Halsbrückner Schwefelsäurefabrik, wo die Schwefelsäure als metallurgisches Nebenprodukt gewonnen wird, in 100 Theilen:

Schwefelsäure	60,200
Wasser	37,191
Salpetrige Säure	2,550
Salpetersäure	0,256
Organ. Farbstoff	0,022
	100,219[2])

K. Laing[3]) leitet die Kammergase, wenn die schweflige Säure aus kiesigen Kupfererzen dargestellt wurde, durch die mit Wasser benetzten Röstrückstände, wodurch sich lösliche Kupfersalze bilden, aus welchen das Kupfer durch Eisen gefällt wird. Nach dem Vorschlage von Fr. Kuhlmann leitet man die Gase durch Absorptionsflaschen[4]), in denen fein gemahlener Witherit in Wasser suspendirt sich befindet, wodurch Barytsalpeter als Nebenprodukt erhalten wird. Neath[5]) will aus den salpetrigen Bestandtheilen der Kammergase Ammoniak bilden. Zu dem Ende leitet er die Gase über glühende Kohlen, zugleich mit Wasserdampf. Dadurch werde einestheils Kohlenoxyd und Kohlensäure, anderntheils Ammoniak gebildet, welches letztere durch Schwefelsäure in Ammoniaksulfat übergeführt werden soll.

§. 208.

Ein dritter Faktor der Schwefelsäurefabrikation ist neben dem Schwefel und der Salpetersäure der Wasserdampf, welcher nicht nur die zur Schwefelsäurebildung erforderliche Wassermenge liefern, sondern auch, da man den Dampf als Hochdruckdampf anwendet, eine innige Mischung der auf einander wirkenden Gase ausführen soll. Ausserdem hat er die Funktion, die zur normalen Vollendung der Reaktion nothwendige Wärmemenge zu liefern.

Der Theorie nach bedarf 1 Theil Schwefel zur Bildung von Kammersäure von 1,5 spec. Gewicht oder 50° B. 1,219 Th. Wasser. Mit Berücksichtigung jedoch der eintretenden Verluste wendet man 2,5 bis 3 Th. Wasser an, wonach die Grösse des Dampfkessels zu bemessen ist.

1) Jahresbericht 1867 p. 178.

2) Eine Modifikation des Absorptionsverfahrens durch Schwefelsäure in den belgischen Fabriken ist beschrieben Jahresbericht 1857 p. 90.

3) Jahresbericht 1862 p. 207.

4) Jahresbericht 1855 p. 64.

5) Jahresbericht 1859 p. 174.

Der vierte Faktor endlich ist die atmosphärische Luft, deren Zufuhr durch den Zug der Schwefel- und Röstöfen bewirkt wird. Die Regulirung der Luftzufuhr ist für den Betrieb von grösster Bedeutung. Ueberschuss von Luft ist von grösstem Nachtheil, er zieht nicht nur Verluste an salpetriger Säure und schwefliger Säure nach sich, sondern verzögert auch durch zu grosse Verdünnung die Reaktion der Gase auf einander. An Vorschlägen zu Methoden und Anordnungen, die Luftzufuhr zu regeln, hat es nicht gefehlt. Der Theorie nach sollte in den Brenner, mag man Schwefel verbrennen oder Pyrit rösten, nie eine grössere Luftmenge treten, als zur Beschaffung von 3 Molekülen Sauerstoff für je 1 Molekül des zu verbrennenden Schwefels erforderlich ist (abgesehen von dem bei Anwendung von Pyrit zur Eisenoxydbildung erforderlichen Sauerstoffquantum). Um dieser Grenze so viel als möglich sich zu nähern, wird das System von Harrison Blair (Kearsley Works, Farnworth, Bolton)[1]), vielfach angewendet. Der Apparat zur Verbrennung des Schwefels besteht aus drei Abtheilungen, nämlich dem Schwefelofen (*sulphur furnace,* four à soufre), dem Verbrennungsofen (*combustion furnace,* four à combustion) und dem Salpeterofen (*nitre-oven,* four à nitre). In dem Schwefelofen soll der Schwefel sich verflüchtigen unter partieller Verbrennung, in dem Verbrennungsofen vollständig verbrennen und in dem Salpeterofen mit Hülfe der in dem Verbrennungsofen entwickelten Hitze die Zersetzung des Natronsalpeters erfolgen. Er ist von solchen Dimensionen, dass man in ihm täglich 1—4 Tonnen Schwefel zu verbrennen vermag. Streng genommen ist der Schwefelofen ein Destillirapparat, es erfolgt mithin die Speisung des Verbrennungsofens nicht mit festem oder mit geschmolzenem, sondern mit gasförmigem Schwefel. Der Ofen von Blair kann 10—12 gewöhnliche Brenner ersetzen. Obgleich er in ökonomischer Hinsicht (gute Ausnutzung des Kammerraumes, continuirlichen Betrieb, Ersparniss an Anlagekosten und Arbeit) sehr zu empfehlen ist, so ist er doch nur in wenigen Schwefelsäurefabriken anzutreffen. In einigen Fabriken wendet man zur Regelung des Luftzuges ein Anemometer, besonders das von Combes an, welches durch ein Rohr mit dem Schwefelofen in Verbindung steht, so dass alle in den Ofen strömende Luft das Anemometer passiren muss. In den belgischen Schwefelsäurefabriken trifft man häufig die von Stas vorgeschlagene Einrichtung, bei welcher man einestheils nur die zum Verbrennen des Schwefels erforderliche Luft zutreten lässt, anderntheils durch ein mit Klappen versehenes Rohr die genau gemessene Luftmenge, die zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure gehört.

1) A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863 p. 13.

§. 209.

Wesentliche Apparate der Schwefelsäurefabrikation.

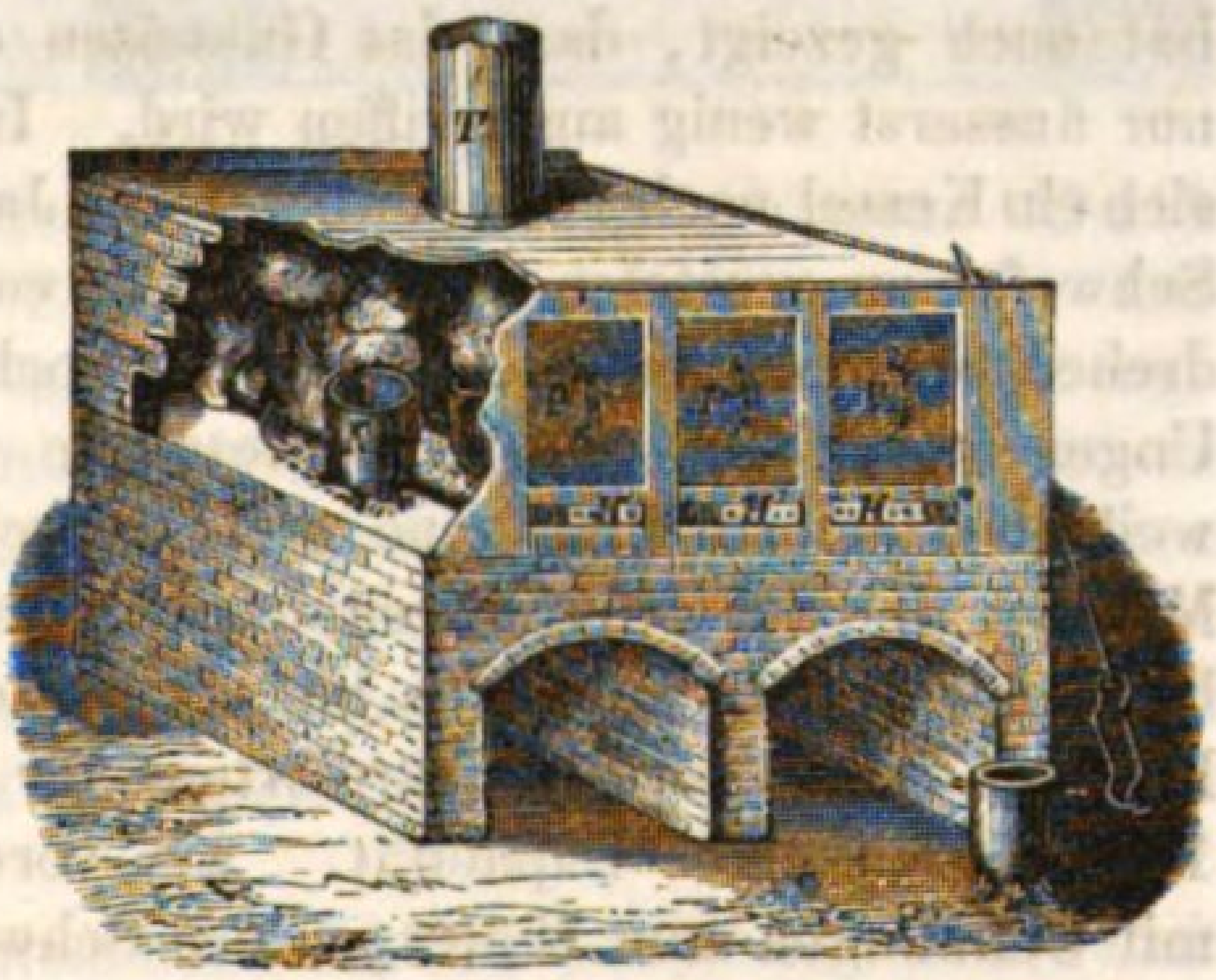
Die Herstellung der englischen Schwefelsäure zerfällt in zwei Hauptphasen, nämlich a) die Fabrikation der Kammersäure und b) die Concentration derselben.

Die einzelnen Theile derjenigen Abtheilung der Fabrik, in welcher die Kammersäure erzeugt wird, sind im Nachstehenden einer eingehenden Betrachtung unterworfen:

1) Die Schwefelöfen { α) mit Schwefel (Schwefelbrenner), β) „ Pyrit (Kiesbrenner).
2) Die Bleikammern.
3) Die Apparate zur Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.
4) Die Anordnung sämmtlicher Apparate (das Kammersystem).

1) Die Schwefelöfen (foyer à soufre, *sulphur furnace*), in welchen man den Schwefel verbrennt, haben häufig folgende Einrichtung: Auf aus Backsteinen aufgeführten Mauern (Fig. 98), die durch Bögen mit einander verbunden sind, liegt etwa 80 Centim. über dem Boden eine starke eiserne Platte, die nach vorn etwas geneigt ist. Auf dieser Platte ruhen die Seitenmauern, während die hintere Seite und die Decke des Ofens gleichfalls aus Eisenplatten gebildet sind. Dasselbe gilt auch von der Vorderseite des Ofens, in welchem mehrere (3 bis 6) grössere Oeffnungen P, P' und P'' sich befinden, die durch eiserne mit hölzernen Handhaben versehene Thüren verschlossen werden. Im Innern auf der Eisenplatte, welche die Herdsohle bildet, sind der Länge nach drei Schienen von etwa 10 Centim. Höhe angebracht, welche den Herd in 3 oder 6 Abtheilungen (der Anzahl der Thüren entsprechend) theilen. Bei H, H' und H'' sind Luftlöcher angebracht. Von der eisernen Platte, welche die Decke des Ofens bildet, geht ein weites Rohr ab, welches die in dem Ofen gebildeten Gase und Dämpfe abführt. Beim Betriebe des Ofens bringt der Arbeiter in jede Abtheilung des Ofens etwa 50 Kilogr. Schwefelstücke und zündet die Oberfläche derselben an; der Zug durch die Löcher H, H' wird derart regulirt, dass die erforderliche Menge Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, aber

Fig. 98.



kein Schwefel sublimirt. Im letzteren Falle würde die producirte Schwefelsäure trübe und milchig ausfallen. Der Schwefelofen hat indessen nicht nur den Zweck, schweflige Säure zu liefern, sondern er soll auch zugleich die salpetrigsauren Dämpfe mit der schwefligen Säure bilden. Zu dem Ende wird in den geschmolzenen Schwefel in jede Abtheilung des Ofens mittelst einer Tiegelzange ein mit Füssen versehener Tiegel *N* gebracht, in welchem ein Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure von 52° B. (= 1,56 spec. Gewicht) sich befindet. Durch die Verbrennungswärme des Schwefels entwickelt sich aus diesem Gemisch Untersalpetersäure und Salpetersäure, welche mit der schwefligen Säure gemengt durch das gusseiserne Rohr *T* entweichen.

Wenngleich bei vorstehendem Apparate die eisernen Platten und das weite eiserne Ableitungsrohr dem zu starken Erhitzen der schwefligen Säure vorbeugen, trocknet man zur Abkühlung derselben feuchte Körper auf der Deckplatte des Ofens oder benetzt die Schwefelbeschickung mit 5—6 Proc. Wasser. Wirksamer noch ist es, einen gusseisernen Dampfkessel in oder über dem Schwefelofen anzubringen, wie es früher in den Fabriken Fr. Kuhlmann's[1]) und Kunheim's[2]) der Fall war. Man erhält dadurch nicht nur die Temperatur innerhalb gewisser Grenzen, sondern erspart auch beträchtlich an Brennstoff. Die Erfahrung hat auch gezeigt, dass das Gusseisen durch die schwefligsauren Gase nur äusserst wenig angegriffen wird. In Kuhlmann's Fabrik zeigte sich ein Kessel nach Verlauf von sieben Jahren auf der dem verbrennenden Schwefel ausgesetzten Seite so wenig corrodirt, dass man ihn nur zu drehen brauchte, um dem Feuer die noch unversehrte Seite darzubieten. Ungeachtet dieser günstigen Resultate verliess man diese Anordnung, weil die Dampfbildung eine nicht hinreichend regelmässige war. Die Methode der Schwefelverbrennung, die man nach vielfältigen Versuchen bei Kuhlmann adoptirte, besteht aus einem Ofen mit vier gusseisernen Retorten (nach Art der Gasretorten) für jedes Kammersystem von etwa 1500 Kubikmeter Capacität. Am vordern Ende sind diese Retorten mit Oeffnungen zum Eintragen des Schwefels und mit Zuglöchern, am hinteren Ende mit Ableitungsröhren versehen. Die Verbrennung des Schwefels geht auf dem flachen Retortenboden vor sich. Die weiten Ableitungsrohre führen die schweflige Säure in eine als Reservoir dienende Kammer und von hier aus erst in das Bleikammersystem. Bei dieser Einrichtung, die Kuhlmann warm empfiehlt, können nicht nur die Gase sich genügend abkühlen, sondern auch sich reinigen, indem sie sublimirten Schwefel absetzen.

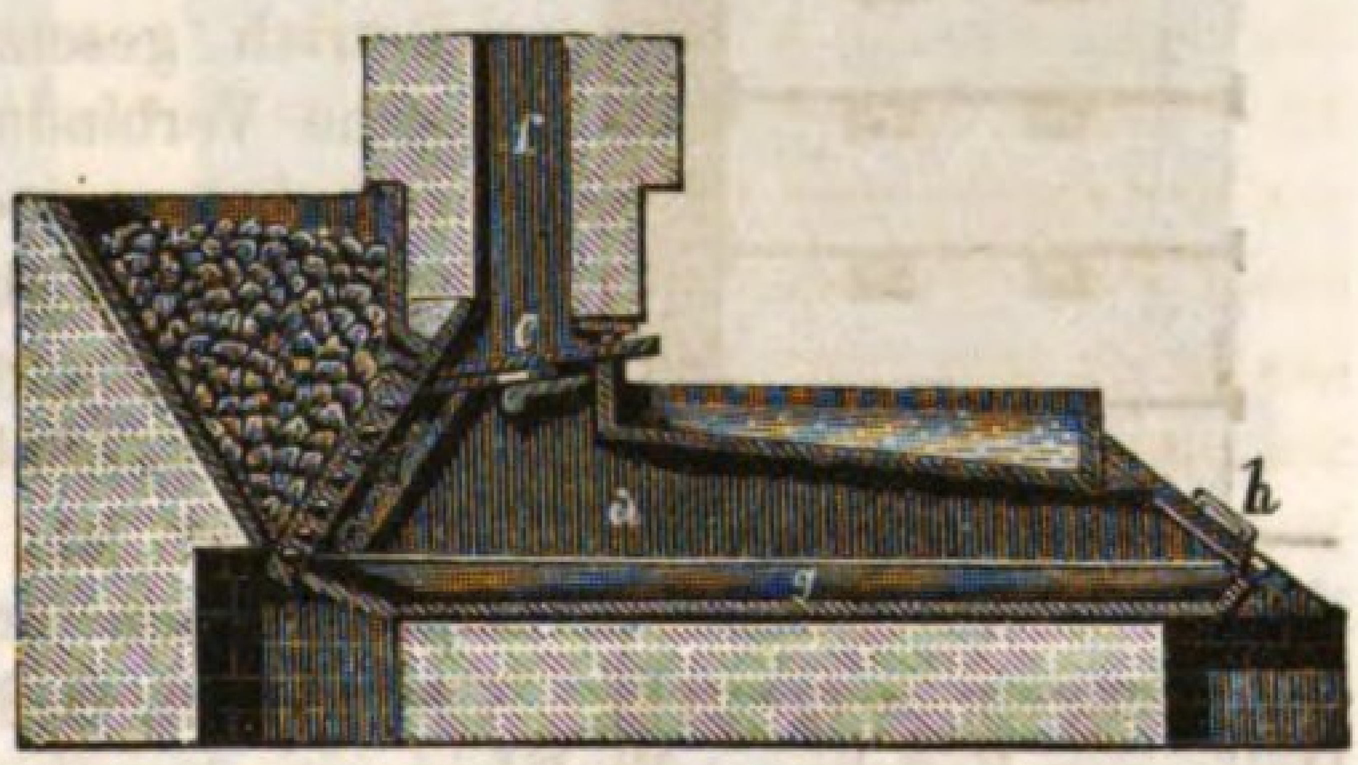
So vollkommen nun auch die im Vorstehenden beschriebenen

1) A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863 p. 13 (siehe auch Monit. scientif. 1863 p. 404).

2) Jahresbericht 1855 p. 61.

Schwefelöfen sind, so leiden sie doch an dem Umstande, dass sie intermittirende Oefen sind. Die schweflige Säure entwickelt sich in ihnen nicht continuirlich, sondern gleichsam stossweise, wodurch die Regelmässigkeit des Betriebes Gefahr läuft. Rationeller ist es daher, Schwefelöfen mit ununterbrochenem Betriebe anzuwenden, bei welchen ein constanter Strom geschmolzenen Schwefels continuirlich auf die Brennplatte läuft und dort in jedem Zeitabschnitt die nämliche Menge schwefliger Säure bildet. W. Petrie[1]) sucht dies in seinem (1855 patentirten) Schwefelbrenner zu erreichen. Der betreffende Ofen *a* (Fig. 99) ist an der hinteren Seite offen, aber mit einem geneigten Roste *b* versehen, dessen horizontal liegende Stäbe so angeordnet sind, dass die Schwefeltropfen durch den Rost wol in die Pfanne *g*, feste Schwefelstückchen aber nicht hindurchfallen können. Hinter dem Roste *b* liegt der Schwefel *c*. Der vor dem Rost befindliche Schirm *d* soll den Rost vor Ueberhitzung schützen. Durch den Schieber *e* lässt sich das Schmelzen des Schwefels regeln. Die zum Verbrennen des Schwefels in der Pfanne *g* erforderliche Luftmenge tritt unter der Schieberthür *h* ein. Die Pfanne ist nach der Thüre zu geneigt; indem nun der nach vorn fliessende Schwefel verbrennt, bleiben die erdigen Theile zurück und können mittelst einer Krücke durch *h* entfernt werden. Der Petrie'sche Schwefelofen hat sich indessen eben so wenig wie der von Blair (vergl. Seite 568) Eingang zu verschaffen gewusst.

Fig. 99.



Auf je 1 Quadratmeter Sohlenfläche des Schwefelofens rechnet man 60—70 Kilogr. Schwefel, die in 24 Stunden verbrannt werden können. Auf je 100 Kubikmeter Capacität der Bleikammer rechnet man
in kleineren Schwefelsäurefabriken 46— 50 Kilogr. Schwefel,
„ grösseren „ 66—100 „ „

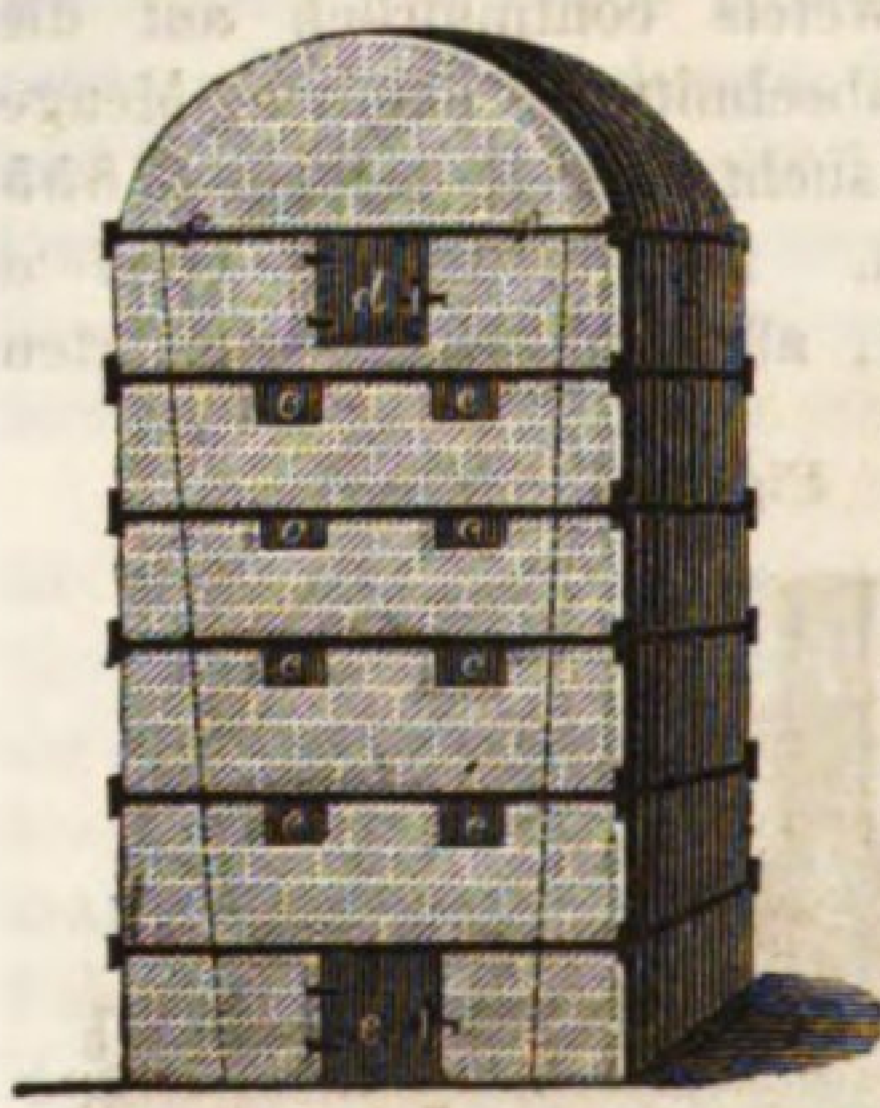
§. 210.

Von den zur Röstung der Pyrite dienenden Oefen oder Kilns (four à pyrites, *pyrites kiln*)[2]), ist wol der Fig. 100 abgebildete der

1) Jahresbericht 1855 p. 52.
2) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 13 (oder Monit. scientif. 1863 p. 406); Rapports du Jury international, Paris 1868

älteste. Er dient zum Brennen der Pyrite von Wicklow. Er besteht aus einem Schacht ohne Rost. In dem Gewölbe befinden sich zwei Oeffnungen, von denen die eine mit einem Schornstein versehen ist, die andere steht mit der Bleikammer in Verbindung. Die vordere und die hintere Seite sind mit einer Anzahl von Oeffnungen versehen, die zum Zulassen der Luft und Beobachten des Ganges dienen. Die obere Oeffnung *d* dient zum Eintragen der in nussgrosse Stücke zerschlagenen Kiese, die unter *e* dagegen, um die Abbrände aus dem Ofen zu entfernen. Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so wird zuerst seine Verbindung mit den Bleikammern aufgehoben und das Innere des Ofens so weit geheizt, dass die später aufzugebenden Kiese sich entzünden und zu verbrennen fortfahren. Sobald der Ofen mit den Kiesen beschickt ist, wird der Schornstein abgeschlossen und die Communikation mit Bleikammern hergestellt. Die kleinen Oeffnungen *c, c, c* gestatten mit Hülfe von Krücken, die Kiese vor dem Zusammenbacken zu bewahren und ein gleichmässiges Niedergehen derselben zu bewirken. Die Salpetertöpfe werden durch Oeffnungen bei *f, f* eingeschoben. Die eingetragenen Pyritstücke haben Nussgrösse. Aus dem Schlieche werden mit Thonbrei Steine gebildet, die man zu $^1/_4$ dem Pyrite in Stücken zugiebt.

Fig. 100.



Es war in diesen Oefen, die gegenwärtig keine Anwendung mehr finden, möglich, die irischen Pyrite so weit auszurösten, dass in den Abbränden nur noch 2,8—3,5 Proc. Schwefel sich fanden.

In der Okerhütte am Harz sind (nach der Beschreibung von W. Knocke[1])) ähnliche Kilns in Gebrauch. Für je vier Oefen sind zwei Salpeterkanäle vorhanden, welche so zwischen den Ofenschächten liegen, dass die zur Zersetzung erforderliche Temperatur erreicht wird. Fig. 101, 102, 103 und 104 geben Vorderansicht, Seitenansicht und die entsprechenden Durchschnitte. Zwei Reihen von je zwei oder vier Oefen stossen mit der Rückwand aneinander. *a* und *b* sind Oeffnungen zum Ausziehen der Abbrände, *f* Oeffnungen zum Einwerfen der Erze (die aus 80 Proc. Pyrit und 20 Proc. Kupferkies bestehen und gegen 50 Proc. Schwefel enthalten). *c, d, e, i* sind Oeffnungen zum Durchrühren der Erze und zur Beförderung des Luftzuges, *g* sind die erwähnten

VII p. 20; Dictionnaire de chim. industrielle, Paris 1861 Tome I p. 16; Jahresbericht 1857 p. 82; 1859 p. 143; 1862 p. 203; 1867 p. 165; 1868 p. 168, 169.

1) Jahresbericht 1859 p. 140.

Salpeterkanäle. In die Räume *h* stellt man in Vorrath gefüllte gusseiserne Salpeterkästen ein. In 24 Stunden röstet man 54 Ctr. Erz und verbraucht hierbei 100 Pfd. Salpeter.

Fig. 101.

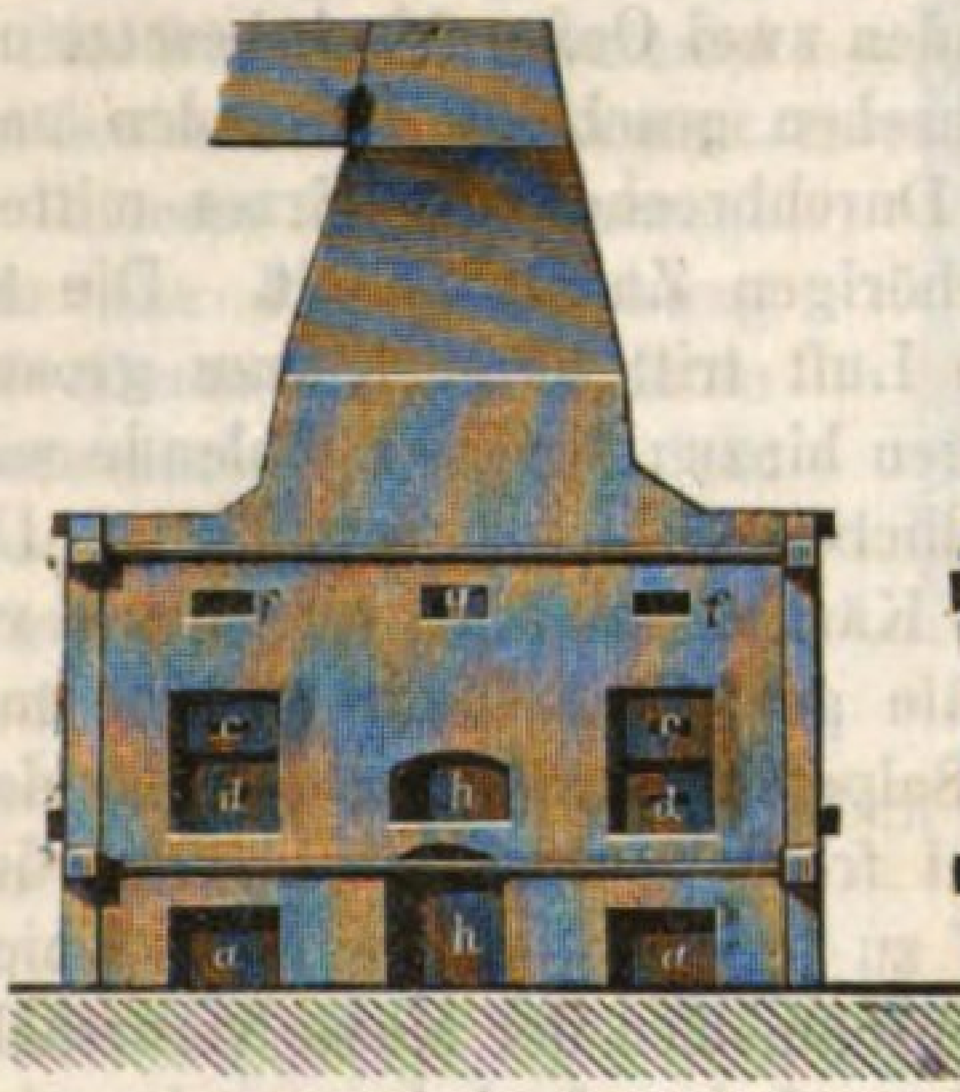
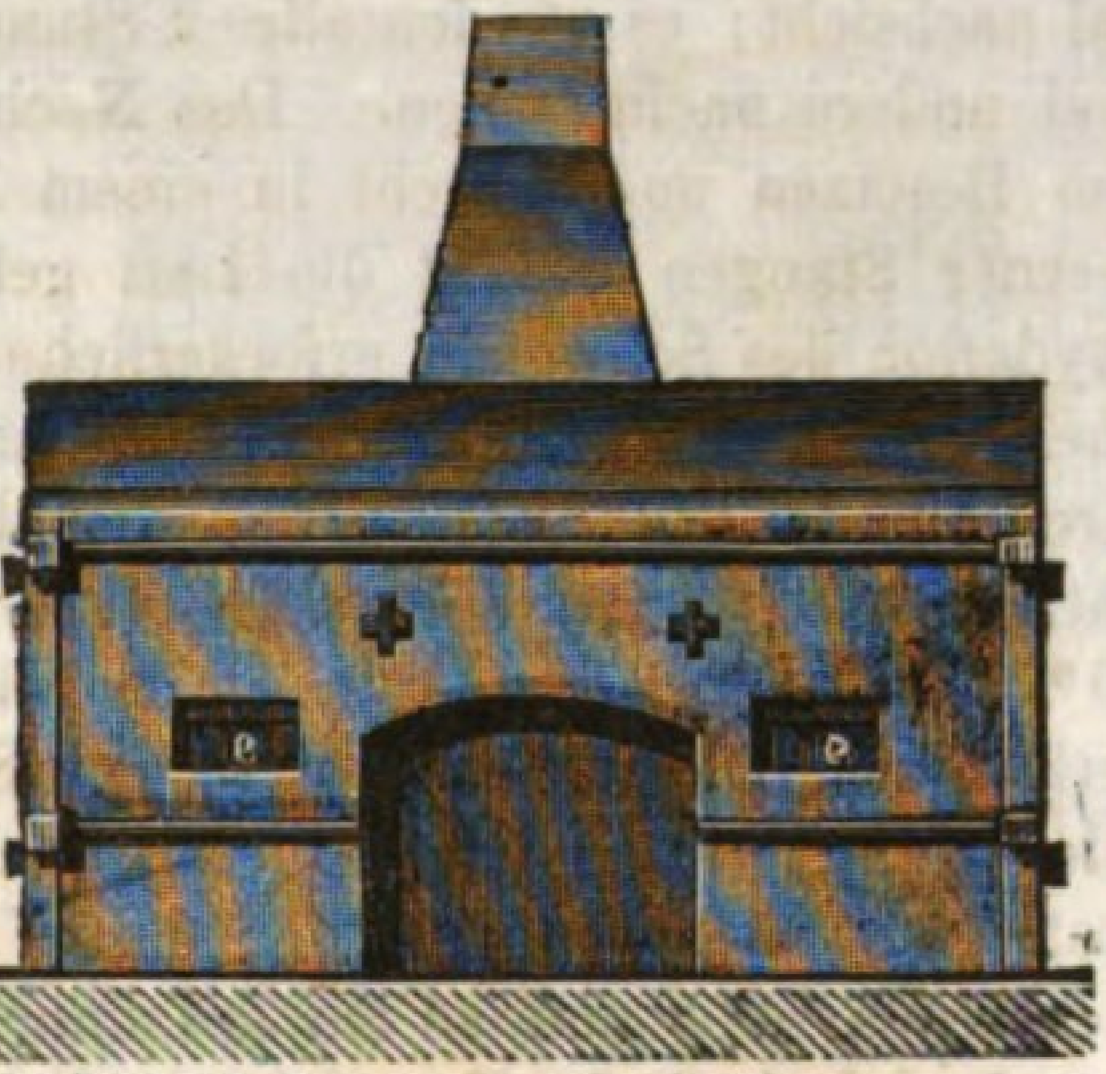


Fig. 102.



Sind die Kilns neu erbaut, so wärmt man sie durch allmälig verstärktes Holzfeuer, welches man auf der Ofensohle anbringt, einige Tage ab, bringt dann bis auf 3 Zoll unter der Thür geröstetes Erz hinein und erhält auf diesem Erze so lange ein starkes Flammenfeuer, bis die Ofen-

Fig. 103.

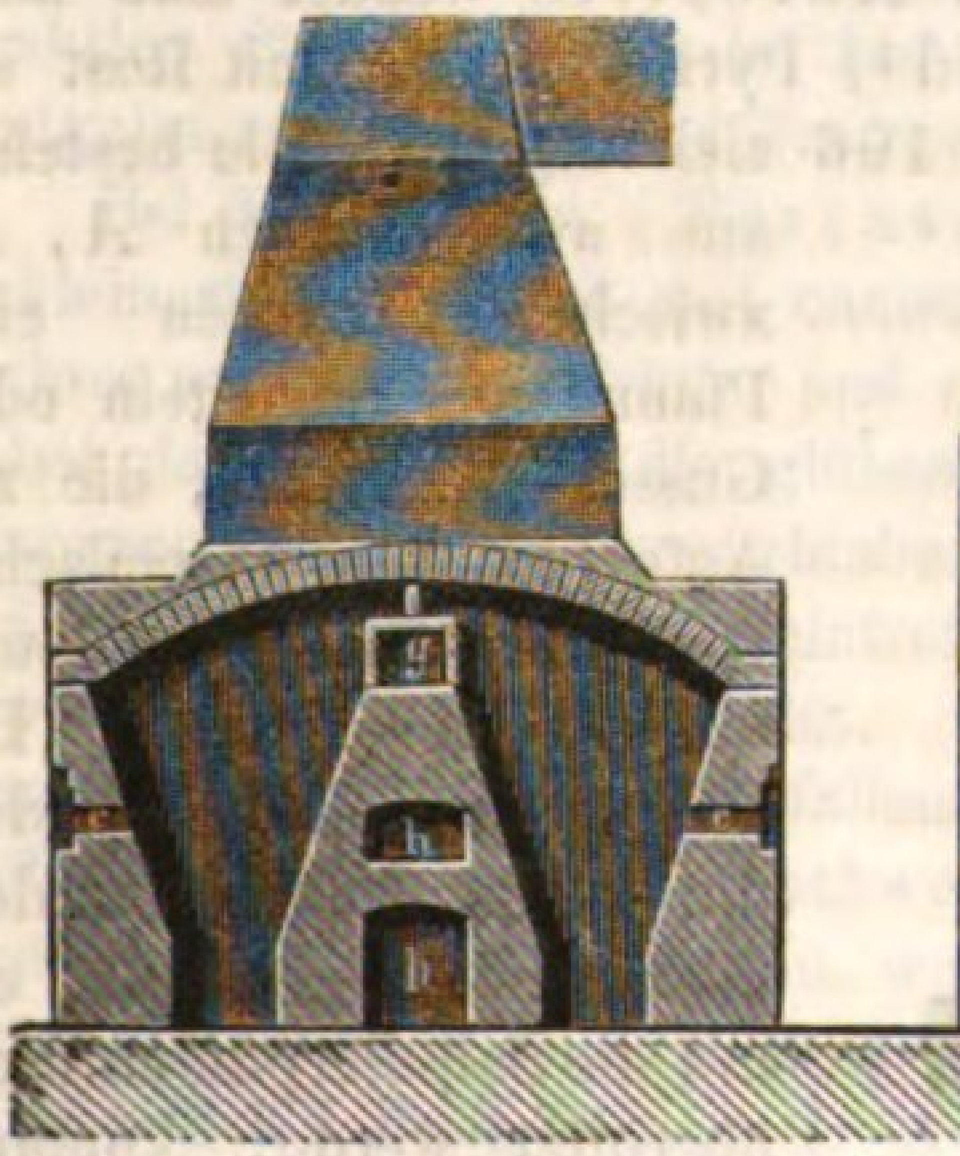
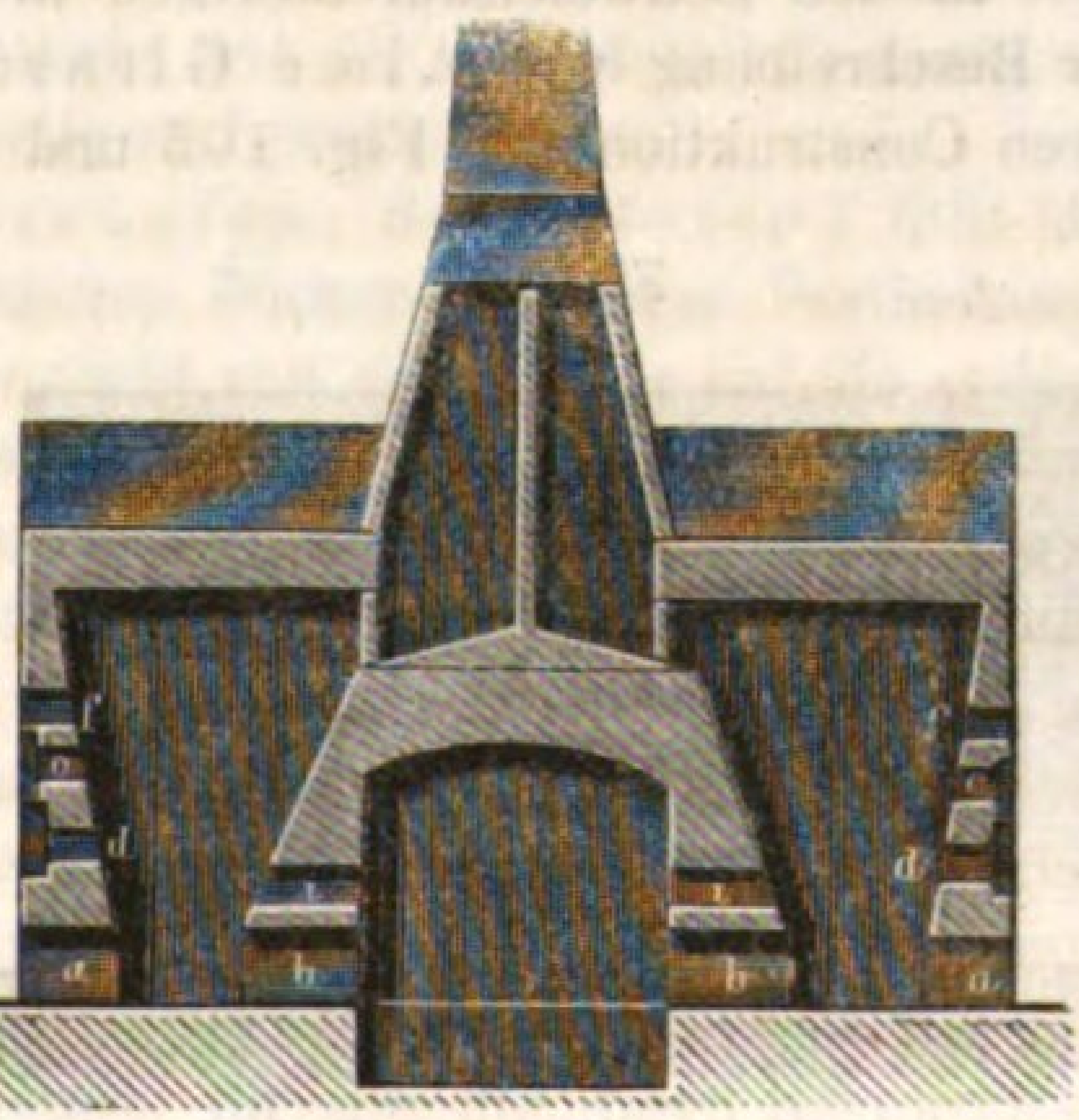


Fig. 104.

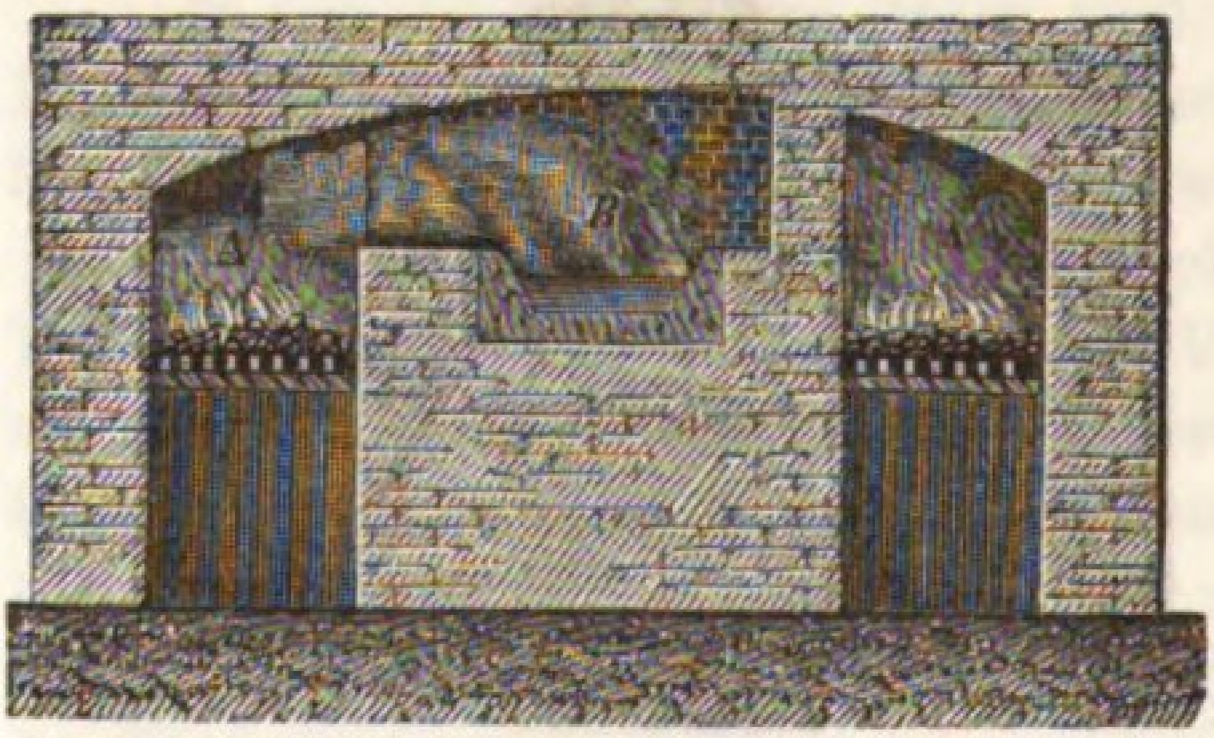


wände, vorzüglich das Gewölbe, rothglühend geworden sind. Ist dieser Zustand eingetreten, so bringt man etwa 3 bis 4 Zoll hoch rohes Erz in Wallnuss- bis Faustgrösse auf das geröstete Erz. Das rohe Erz entzündet sich durch die Ofenhitze und das Holzfeuer und röstet ab. Die Dämpfe leitet man so lange ins Freie, als noch Holzfeuer vorhanden.

Ist dieses abgebrannt und das Erz in vollständiges Glühen versetzt, so werden die Dämpfe den Kammern zugeführt. Man fährt nun in der Weise fort, dass man unten so viel geröstetes Erz auszieht, als man oben rohes nachwirft. Die Oefen werden in der Weise behandelt, dass man in 24 Stunden jeden drei Mal entleert und frisch besetzt und drei Mal nachsieht; es werden alle 2 Stunden zwei Oefen frisch besetzt und zwei andere nachgesehen. Das Nachsehen geschieht 4 Stunden nach dem Besetzen und besteht in einem Durchbrechen des Erzes mittelst eiserner Stangen, damit die Luft gehörigen Zutritt behält. Die zur Oxydation des Schwefels erforderliche Luft tritt nämlich zum grossen Theile durch das geröstete Erz von unten hinzu; die etwa fehlende wird durch die in den Seitenthüren befindlichen Schieber zugeführt. Der Natronsalpeter wird in gusseisernen Kästen mit Schwefelsäure von 60° B. übergossen und in die Kanäle gestellt. Diese werden nach Verlauf von 4 Stunden mit frischen Salpeterkästen versehen, so dass jeder Kanal in 24 Stunden sechs Mal frisch besetzt wird. Bei dem Rösten hat man hauptsächlich darauf zu sehen, dass das Feuer nicht nach unten geht und so ein Zusammenschmelzen der Masse verursacht. Man darf deshalb das Erz nicht zu dicht auf einander bringen, also nicht Erze von zu kleinem Korn nehmen. Stücke von 2—3 Zoll Grösse haben sich als die zweckmässigsten bewährt, denn dickere Stücke lassen zu viel Luft durch und verursachen eine Abkühlung, feinere Erze sintern dagegen öfters zusammen. Ausserdem tritt durch feines Erz zu wenig Luft hinzu, um eine vollkommene Abröstung zu bewirken.

In den Schwefelsäurefabriken in Marseille wendet man nach der Beschreibung von Aimé Girard[1]) Pyritbrennöfen mit Rost an, deren Construktion aus Fig. 105 und 106 sich ergiebt. Sie bestehen aus zwei Herden *A*, *A*, zwischen welchen eine Pfanne aus Sandstein oder Gusseisen *B* liegt, die zur Aufnahme des Gemisches von Natronsalpeter und Schwefelsäure dient. Die Gase des einen Herdes, durch eine Zunge von dem übrigen Herd getrennt, damit die Salpeterpfanne nicht überhitzt werde, kommen mit den übrigen Gasen erst kurz vor ihrem Austritt aus dem Ofen zusammen. Schlitze in den Thüren führen die erforderliche Luft zu. Jeder Herd wird mit 150 Kilogr. Pyritstücken von Kartoffelgrösse

Fig. 105.



1) Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tome I p. 17.

beschickt. Ein Ofen mit zwei Herden röstet in 24 Stunden 2000 Kilogr. Pyrit.

Fig. 106.



Bei dem Kiesofen von W. Hunt[1]) (im Jahre 1855 für England patentirt) ist das frische Pyritmaterial von den Abbränden getrennt. Zu diesem Behufe bewegt sich die Pyritbeschickung auf einem langgestreckten Roste nach und nach in dem Grade, als die Röstung fortschreitet, fort, so dass sie, am Ende des Rostes in Form von Abbrand angelangt, in einen Schacht fallen, aus welchem sie dann von unten gezogen werden.

§. 211.

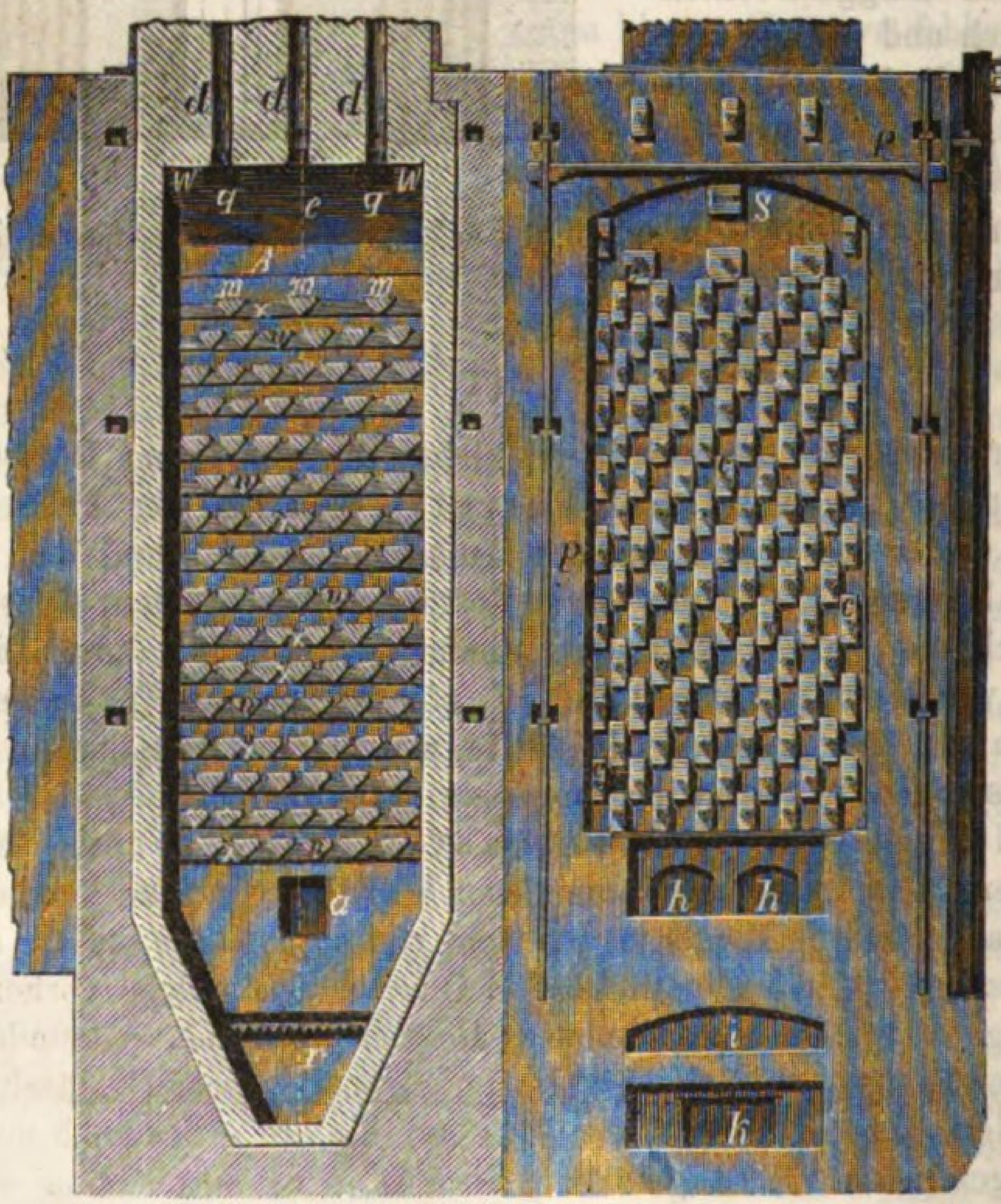
Der Raum gestattet uns leider nicht, die sinnreichen Röstöfen von P. Spence[2]), von Michel Perret[3]) (der auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 grosses Aufsehen erregte) und den von J. Whelpley und J. Storer[4]) (in Boston) zu beschreiben. Ausserdem sind auch die meisten Röstöfen entbehrlich geworden durch die Einführung von Moritz Gerstenhöfer's Kiesbrenner[5]), dessen Construktion für die chemische Industrie wie für die Metallurgie als ein Ereigniss von bedeutender Tragweite zu bezeichnen ist.

Bei diesem Ofen (Terrassenofen, Schüttofen) fällt das zerkleinerte Erz durch mit cannelirten Walzen versehene Vertheilungstrichter auf thönerne Träger und rutscht von einer Etage auf die andere, wobei dasselbe durch die glühenden Ofenwände, welche vorher durch Feuerung auf einem wegnehmbaren Rost erhitzt sind, entzündet wird und unter Einfluss seitlich eintretender Ströme heisser Gebläseluft oder gewöhnlicher Zugluft fortröstet. Das auf die Sohle des nach unten zusammengezogenen Ofens gefallene Röstgut wird durch eine seitliche Oeffnung ausgezogen. Die schweflige Säure gelangt durch Kanäle oder eine seitliche Oeffnung dorthin, wo sie (zur Schwefelsäurefabrikation etc.) verwendet werden soll. *A* Röstraum von 4 Fuss 6 Zoll Breite, $2^1/_2$ Fuss Tiefe und 12 Fuss Höhe. *B* Abfluss für die flüchtigen Röstprodukte

1) Jahresbericht 1855 p. 50.
2) Jahresbericht 1861 p. 147, 148; 1862 p. 203.
3) Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 20.
4) Jahresbericht 1867 p. 109.
5) Jahresbericht 1864 p. 155; 1866 p. 108; 1868 p. 169.

(Fig. 107 und 108). In dem Röstraume *A* befinden sich ausser den 3 obersten Erzvertheilern 15 Reihen Erzträger, jede abwechselnd mit 6 und 7 Stück aus Meissner Thon (zusammen 100 Stück). Die Träger mit entsprechenden Ausschnitten legen sich auf Vorsprünge der Lagersteine an der Vorder- und Hinterwand auf, zwischen denen sich die Steine befinden. Die Röstgase aus *A* gelangen durch den Fuchs *e* (Fig. 109), den Abzugskanal *B* und dem Kanal *g* in die Flugstaubkammer *C* und *E*, von da in die Schwefelsäurekammern. *D* ist ein überwölbter Gang

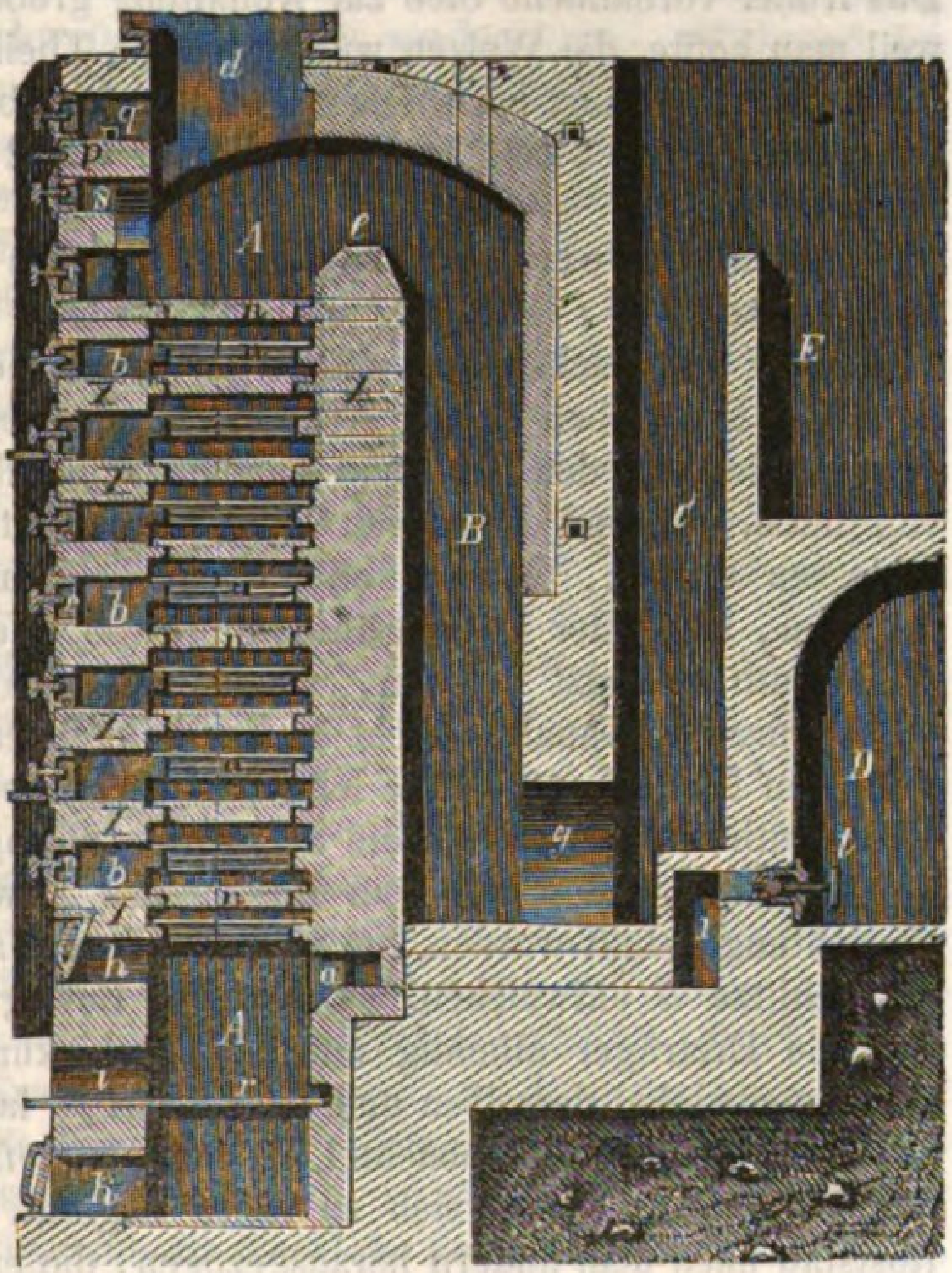
Fig. 107. Fig. 108.



durch die Flugstaubkammern *E*, in welchem man zu den Ventilen im Windkasten kommen kann, mittelst deren man den Windzutritt in den Ofen durch den Kanal *l* und die Oeffnung *a* (Fig. 107 u. 108) regulirt. *n* Windleitungsrohr. Der sich in *B* ansetzende Flugstaub kann durch Oeffnungen *q* im Gewölbe mittelst langer Spiesse beseitigt werden (Fig. 107). *d* (Fig. 107 u. 109) sind Erzzuführungsschlitze, *b* (Fig. 109) Kanäle in der Vorderwand mit gusseisernen Beobachtungsbüchsen *c*, welche eine gewöhnlich mit einem feuerfesten Thonpfropfen verschlossene Durchbohrung in ihrer Vorderwand haben *s* (Fig. 108 u. 109) grössere

Raumöffnung. *r* Rost. *h* und *i* Kanäle zur Benutzung bei Inbetriebsetzung des Ofens. *k* Ausziehöffnung. *p* Verankerung. Zur Einführung des Erzes durch die Schlitze *d* auf die obersten 3 Vertheilungsträger dient die Schüttvorrichtung darüber. Auf der Plattform des Ofens steht ein gusseiserner, 1 Fuss hoher Kasten mit 3 Zoll breiten Füssen, dessen rechte und linke Wand gerade, die vordere und hintere eingeknickt ist. Nach Aufstellung desselben wird zunächst die feuerfeste Mauerung innerhalb der Wände noch bis 3 Zoll unter seine obere Kante unter Offenerhaltung der Schlitzräume weiter geführt und die rechts von jedem Schlitz entstehende Kante so verbrochen gehalten, dass eine gekrümmte gusseiserne Platte, welche das Erz nach den Schüttwalzen leitet, sowol in der Mauerung, als auch auf Ansätzen des Kastens eine Unterlage findet. Zum Schutz der Walzenlager vor directer Berührung mit der feinen Masse der Beschickung und um den Schlitzdeckeln ein hinreichendes Auflager zu gewähren, sind noch über jedes Walzenlager zwei gusseiserne Stücke gelegt, welche theilweise in einer Aussparung des Mauerwerks, theilweise mit einem dreiseitig prismatischen Ansatze auf der Platte ruhen. Die Schlitzdeckel haben 2 Handgriffe, verhindern den directen Abfluss der Beschickung in die Zuführungsschlitze und bewirken, dass die Beschickung nur allein zwischen Schüttwalze und Leitplatte hindurch in den Röstschacht gelangt, wodurch es möglich ist, dass die Beschickung pro Zeiteinheit stets in gleicher Menge und nicht über eine gewisse Grenze hinaus in den Röstofen gelangt. Die zwei Ansätze, an die Vorderwand des Kastens angeschraubt, tragen je ein Lager für eine Welle, an welcher gehörigen

Fig. 109.



Orts 3 Schrauben ohne Ende sitzen, deren Windungen in die Zähne der Räder eingreifen. Die Schrauben sind auf die Welle mit einem Stift gekeilt, welcher im Querschnitt zum Theil in einer Nute der Welle, zum Theil in der Nabe der Schraube sitzt. Die auf der einen Seite über das Lager hinausragende Welle trägt hier noch das Triebrad für einen Laufriemen, welcher die Kraft auf die Welle überträgt und die Bewegung der Schüttwalzen vermittelt. Ein auf den eisernen Kasten aufgesetzter hölzerner Rumpf versieht, wenn gefüllt, längere Zeit die Schüttvorrichtung. Das früher vorhandene Sieb zur Abhaltung gröberer Theile ist beseitigt, weil man hoffte, die Walzen würden solche Theile zerkleinern, was sich indess nicht bewährt hat. Die Schüttwalzen haben in den Rippen einen Durchmesser von 3 Zoll, im Walzenkörper von 2 Zoll bei $^3/_8$ Zoll breiter Walzenrippe.

Behufs Inbetriebsetzung des Ofens bringt man durch die mittlere Oeffnung *i* (Fig. 107 u. 108) 15 bis 16 Roststäbe *r* ein, verschliesst *i* mit Backsteinen und Lehm, füllt die Lücken zwischen den einzelnen Roststäben an der Aussenseite mit Gestübbe, bringt durch *h* Braunkohlen auf den Rost und entzündet dieselben durch ein Holzfeuer von unten, während die oberen Oeffnungen *h* mit Eisenplatten dicht verschlossen werden, *k* aber offen bleibt. Damit die Erzträger nicht springen, muss der Ofen während etwa 3 Wochen ganz allmälig in Weissgluth versetzt werden, wobei man die Feuergase nach Verschliessung des Kanals *g* nicht in die Bleikammern, sondern durch einen seitlichen Kanal in eine Esse leitet. Die Träger erhält man 2 Tage in Weissgluth und lässt dann die Schüttwalzen langsam an (1 Umgang in 5 Minuten). Schon mit dem Beginn des Anwärmens ist die Schüttvorrichtung gefüllt worden, um zu verhindern, dass die Feuergase durch die Schlitze *d* entweichen. Durch die Bewegung der Walzen füllen sich die Erzträger allmälig mit der Beschickung bis zum natürlichen Böschungswinkel derselben und man feuert so lange noch fort, bis man durch die Büchsen *c* beobachtet hat, dass ungefähr die vierte Querreihe der Träger von unten sich zu füllen beginnt. Es wird alsdann ein Roststab nach dem andern herausgezogen, die entstandene Lücke durch Stein und Mörtel verschlossen, bis die provisorische Oeffnung *i* gänzlich geschlossen ist. Der Aschenraum wird sodann gereinigt und das Ventil *m* behufs Windzuführung durch *a* geöffnet. Das Füllen mit Beschickung dauert bei dem obigen Walzengange etwa $6^2/_3$ Stunden. Nach Anlassung des Windes lässt man die flüchtigen Röstprodukte noch einige Schichten durch die Esse abziehen, erst dann öffnet man die Oeffnung *g* und verschliesst die zur Esse führende Oeffnung. Wie aus Vorstehendem hervorgeht, fällt die Röstmasse durch die Schlitze *d* zunächst auf die obersten Träger, sammelt sich auf denselben so lange an, bis sich der der Röstmasse zukommende natürliche Böschungswinkel hergestellt hat; dann rutschen die weiter ankommenden Theilchen der Beschickung auf

den schiefen Ebenen der Böschung ab, füllen die Träger der nächstfolgenden Reihe, bis der natürliche Böschungswinkel entstanden ist u. s. f. Was die Gleichmässigkeit der Abröstung betrifft, so steht der Gerstenhöfer'sche Ofen den andern Schachtöfen und besonders auch den Muffelöfen weit voraus, indem sich, wie dies bei anderen Oefen nicht der Fall ist, in allen Horizontalschnitten des Röstraumes gleichviel Beschickung in derselben Zeit aufhält. Es muss die Beschickung in hinreichend feiner Form aufgegeben werden, damit in der kurzen Zeit die Abröstung vor sich gehen und die nöthige Hitze zur weiteren Röstung durch Oxydation des Schwefels entwickelt werden kann. Während des regelmässigen Betriebes wird die staubtrockene Beschickung von Rohstein in Mehl- oder Granalienform mit Schaufeln in den Rumpf der Schüttvorrichtung geworfen und mittelst Menschenkraft von einer Kurbel mit Vorgelege mittelst Riemen die Bewegung bis zu den Schrauben ohne Ende übertragen, welche in Zahnräder eingreifen. Man beabsichtigt, die Schüttwalzen später durch eine kleine Dampfmaschine zu bewegen und dadurch auch dem Siebe im Rumpfe eine stossende Bewegung zu ertheilen. Da der Rohstein leicht röstet, so hat man den Anfangs erhitzt angewandten Ventilatorwind durch kalte, neuerdings sogar durch einfache Zugluft ersetzen können; für einfache durch Hitze schwerer zu zerlegende Schwefelmetalle (Zinkblende, Halbschwefelkupfer, Bleiglanz) dürfte jedoch heisser Wind beizubehalten sein. Bei einem Durchsetzquantum von 100 Ctrn. in 24 Stunden braucht man durchschnittlich 19 Pfd. atmosphärische Luft pro Minute zuzuführen, wonach das Gebläse einzurichten. In einer 12stündigen Schicht arbeiten 4 Mann vor einem Ofen, welche aber auch gleichzeitig mehrere Oefen bedienen können. Der Sammelraum wird bei einem Durchsetzquantum von 50 Ctrn. zweimal in 12 Stunden geleert, wobei zur Verhütung der Abkühlung die Oeffnung *k* mit einem Eisenblech versetzt ist, durch dessen schmale Oeffnung die Kratze eingeführt wird, wo dann das Ausgezogene auf schiefer Ebene in die Wagen gleitet. Das Aufräumen der Zwischenräume zwischen den Trägern geschieht in 12 Stunden 4 Mal, auch wird in jeder Schicht der Flugstaub in der Höhe des Ofens durch die beiden seitlichen Büchsen mit dem Haken weggestossen. Der Kanal nach dem Schornstein wird alle 3 Tage von Flugstaub gereinigt. Mittelst einer fahrbaren Bühne kann man zu den oberen Büchsen gelangen. Das Resultat der Röstung hängt wesentlich von der Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des mit dem Räumen der Erzträgerzwischenräume betrauten Arbeiters ab. Die höchste Temperatur im Ofen befindet sich bei einem Durchsetzquantum von 100 Ctrn. in 24 Stunden — womit sich die Geschwindigkeit der Schüttwalzen und die dem Ofen pro Minute zugeführte Beschickung bestimmt — ziemlich in der Mitte des Schachtes, nach oben hin geht sie in schwache Rothgluth über, während die untersten Träger gar keine Gluth mehr zeigen. Bei Zutritt von zu viel kalter

Luft rückt die Gluth aufwärts, bei zu wenig Wind sinkt sie abwärts und der Ofen geht in ersterem Falle zu kalt, im letzteren zu heiss. Bei normalem Gange muss sich in der heissesten Zone beinahe Weissgluth befinden, wonach man bei eintretenden Unregelmässigkeiten entweder Wind absperrt oder die Schüttwalzen sich schneller drehen lässt. Tritt durch zu rapide Oxydation Sinterung ein, so muss man die rohen Materialen mit bereits gerösteten ersetzen.

Der Gerstenhöfer'sche Röstofen ist seit etwa fünf Jahren an vielen Orten Deutschlands, ferner in Belgien, Wales, Frankreich (z. B. in der unter Usiglio's Leitung stehenden chemischen Fabrik zu Chauny [1]) mit bestem Erfolg eingeführt.

§. 212.

Den Pyriten (im weiteren Sinne) sind fast durchweg kleine Mengen fremder Körper beigesellt, welche die Reinheit der daraus dargestellten Schwefelsäure beeinträchtigen. Man unterscheidet auch im Handel, namentlich in England zwischen *pyrites acid* (Säure aus Kies) und *brimstone acid* (Säure aus Schwefel), welche letztere theurer ist. Es ist aus der Geschichte der Chemie bekannt, dass die Entdeckung des Selens mit der Anwendung des Schwefelkieses in der Schwefelsäurefabrikation innig zusammenhängt; es wurde im Jahre 1817 von Berzelius in dem Bodensatze (Schlamme) der Bleikammern der Fabrik zu Gripsholm in Schweden entdeckt, wo man Pyrite aus Fahlun zur Erzeugung der schwefligen Säure röstete. Bekanntlich wurde 1862 in den Kiesen nebst Selen von Crookes und Lamy ein neues Element, das dem Blei in vieler Hinsicht ähnliche Thallium entdeckt. Selen und Thallium sind jedoch im Ganzen unschädliche Verunreinigungen; von grösserer Bedeutung für den vorliegenden Zweck sind die Arsenverbindungen, welche in grösserer oder geringerer Menge in den Kiesen sich finden. Das Arsen derselben entweicht beim Rösten als arsenige Säure, welche mit der schwefligen Säure in die Bleikammern gelangt und dort die Schwefelsäure verunreinigt. Verwendet man solche Säure zur Sodafabrikation, so wird das Arsen durch die späteren Phasen der Fabrikation eliminirt; wol aber giebt es zahlreiche Anwendungen der Schwefelsäure, bei welchen die Gegenwart des Arsens nicht zulässig ist. Dies ist z. B. der Fall beim Verzinnen des Eisens, wo das Metall, ehe es in das Zinnbad getaucht wird, mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt werden muss, um dem Eisen eine metallische Oberfläche zu geben; ist die angewendete Schwefelsäure arsenhaltig, so setzt sie auf dem Eisen hier und da Arsen ab und an diesen Stellen haftet das Zinn nicht. Dass die Schwefelsäure, die bei technisch-pharmaceutischen Präparaten (Wein-

1) Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 23.

säure, Citronensäure) oder bei der Fabrikation von Essig verwendet werden soll, kein Arsen enthalten darf, liegt auf der Hand. Denn das Arsen verläuft sich zuweilen in Körper, wo man dessen Gegenwart am wenigsten vermuthen sollte. So fand man (nach A. W. Hofmann) vor einigen Jahren Spuren von Arsen in Brot, das ursprünglich von arsenhaltigem Schwefelkies herrührte. Das betreffende Brot war nicht mit Hefe, sondern mit Hülfe von Kohlensäure erzeugt (sogenanntes *aërated bread*); die Kohlensäure war mittelst Soda und Salzsäure dargestellt worden. In der Salzsäure fand sich Arsen, was bewies, dass diese Säure aus Kochsalz und einer Schwefelsäure erzeugt worden war, welche letztere mittelst arsenhaltigen Pyriten fabricirt worden.

Die Leistung der Pyritröstöfen ist eine sehr verschiedene und ist nicht immer von dem Schwefelgehalte der angewendeten Erze abhängig. In den Okerhütten am Harze wendet man (nach W. Knocke[1]) ein Erz an, das aus 20 Proc. Kupferkies und 80 Proc. Schwefelkies beseht. Es enthält gegen 50 Proc. Schwefel, von welchem etwa 30 Proc. als Schwefelsäure (d. h. von 100 Theilen Schwefel im Erze) ausgebracht werden. In der Schwefelsäurefabrik zu Risle in Belgien[2]) ist der Schwefelgehalt

der Pyrite in Stücken (α)	47,6 Proc.
„ „ Form von Schliech (β)	39,7 „
„ Abbrände (α)	6,6 „
„ „ (β)	14,9 „
„ im Röstofen nutzbar gemachte Schwefel (α)	42,9 „
„ „ „ „ „ „ (β)	30,3 „

Nach den Angaben von J. Mactear[3]) sollen in England im Allgemeinen

die irischen Pyrite 86 Proc.,
„ spanischen „ 89 „

von dem in ihnen enthaltenen Schwefel im Röstofen abgeben.

Was die Zusammensetzung der Abbrände betrifft, so fanden sich in den Rückständen von den Pyriten aus den Gruben Perret's zu Saint-Bel bei Lyon (nach den Untersuchungen von Scheurer-Kestner und Rosenstiehl[4])) folgende Bestandtheile. Der derbe Pyrit (a) und das Klein (b) hatten nachstehende Zusammensetzung:

	a.	b.
Schwefel	46,1	49,28
Eisen	40,5	43,20
Quarz	13,4	7,52
	100,0	100,00

1) Jahresbericht 1859 p. 148.
2) Jahresbericht 1857 p. 84 u. 86.
3) Jahresbericht 1868 p. 162.
4) Jahresbericht 1868 p. 168.

Diese Pyrite enthalten ferner Arsen (0,012 Proc.) und nicht selten bestimmbare Mengen von Selen. Es wurden zwei Röstrückstände untersucht, der eine (I) rührte von einer guten Röstung her, der andere (II) von einer bei zu hoher Temperatur stattgefundenen Röstung, in welchem Falle der Rückstand geschmolzen erscheint und viel Monosulfuret enthält, das auch durch längere Zeit fortgesetztes Rösten nicht entschwefelt wird. Die Zusammensetzung beider Rückstände war folgende:

I.	Feuchtigkeit	1,0	
	Schwefel	3,1	8,5 Eisenmonosulfuret.
	An Schwefel gebundenes Eisen	5,4	
	Sauerstoff	21,6	72,0 Eisenoxyd.
	Eisen	50,4	
	Quarz	18,5	
II.	Schwefel	9,9	27,2 Eisenmonosulfuret.
	Eisen	17,3	
	Sauerstoff	21,4	62,3 Eisenoxyd.
	Eisen	41,0	
	Quarz	10,4	

Es ist wahrscheinlich, dass beim Rösten der Pyrite zuerst die Hälfte des Schwefels in Form von schwefliger Säure entweicht und die andere Hälfte mit dem Eisen zu Monosulfuret verbunden bleibt, welche erst durch eine darauffolgende Oxydation entfernt wird. Aus diesem Grunde ist eine zu hohe Temperatur sorgfältig zu vermeiden, weil sonst die Masse schmelzbar wird. Beim Erhitzen der Pyrite in geschlossenen Gefässen entweicht nahezu die Hälfte des Schwefels und es bleibt in der Retorte eine Verbindung zurück, welcher man eine complicirte Formel gegeben, die jedoch nahezu die Zusammensetzung des Eisenmonosulfuretes hat. In den Abbränden von norwegischen Pyriten (aus den Drumburgh Chemical Works, Cumberland) fand T. L. Phipson[1]):

Zinkoxyd	5,50
Kupferoxyd	2,86
Manganoxyd	1,60
Nickel- und Kobaltoxyd	0,12
Kadmiumoxyd	0,01
Bleioxyd	1,67
Antimonoxyd	0,04
Eisenoxydul	1,17
Thonerde	3,25
Schwefel	2,60
Thallium und Indium	Spuren
Gangart	15,00
Eisenoxyd	65,99
Kalk	0,11
Magnesia	0,08
	100,00

Beim Rösten der Pyrite tritt nicht blos schweflige Säure auf, denn seit der Anwendung der Pyrite und Kupferkiese zur Fabrikation von

1) Jahresbericht 1868 p. 169.

metallurgischer Schwefelsäure ist wiederholt beobachtet worden, dass in den Röstöfen sich in der Regel nicht ein durchsichtiges Gemenge von schwefliger Säure und Luft entwickelt, sondern dass von dem Röstgute weisse Nebel (Meissner's Antozonnebel) von wasserfreier Schwefelsäure sich erheben. Wie die Versuche von Fortmann (in Braunschweig)[1]) zeigen, ist die Menge der beim Pyritrösten sich bildenden wasserfreien Schwefelsäure Schwankungen unterworfen, die von der Temperatur u. dgl. abhängen. Das Auftreten der Schwefelsäure hierbei ist auf zweierlei Weise zu erklären versucht worden: nämlich als Zersetzungsprodukt von schwefelsaurem Eisenoxyd in der Hitze und als Produkt der Einwirkung von Eisenoxyd auf ein Gemenge von schwefliger Säure mit Luft, nach den bekannten Versuchen von Wöhler und Mahla[2]). Fortmann's gründlichen Arbeiten (unter Fr. Knapp's Leitung ausgeführt) nach ist aber keine der beiden Auslegungen der Wirklichkeit entsprechend. Zunächst deshalb nicht, weil die Schwefelsäurenebel schon im ersten Moment der Entzündung der Pyrite auftreten, wo mithin weder Eisenoxydsulfat noch Eisenoxyd vorhanden sein kann. Aber auch aus dem Grunde nicht, weil auch beim Verbrennen von reinem Schwefel namhafte Mengen von wasserfreier Schwefelsäure sich bilden.

Bietet die Anwendung der Pyrite und Kiese überhaupt zur Fabrikation von Schwefelsäure Vortheile gewichtiger Art dar, so ist dieselbe doch auch nicht von Schattenseiten frei. Die erheblichsten derselben sind nachstehende:

a) Die Capacität des Bleikammersystems ist bei Pyrit eine weit grössere als bei Schwefel (gewöhnlich ist das Verhältniss wie 45 : 30). Der Grund davon liegt darin, dass bei Anwendung der Pyrite auch deren Eisen oxydirt und in Eisenoxyd verwandelt wird, wozu grössere Mengen von Luft erforderlich sind, deren Stickstoff durch die Kammern entweicht;

b) Die Construktion der Kiesbrenner ist kostspieliger als die der Schwefelöfen; auch ist die Hitze weit grösser;

c) Die Anwendung der Pyrite erheischt mehr Natronsalpeter als sicilianischer Schwefel;

d) Die producirte Säure ist von geringerer Qualität;

e) Die Arbeitskosten sind bei dem Pyrit weit grösser als bei Schwefel; auch ist bei ersterem der Rückstand ein weit grösserer (er beträgt $^3/_4$ vom Gewichte der angewendeten rohen Erze).

1 Tonne Schwefel in Form von Pyrit kostet in England (nach Mactear[3])) 4 Pfd. 10 Sh., während sicilianischer Schwefel 6—7 Pfd. kostet. Während die Theorie sagt, dass 100 Th. Schwefel 306,25 Th.

1) Jahresbericht 1868 p. 167.
2) Ann. der Chemie u. Pharm. LXXXI p. 255.
3) Jahresbericht 1868 p. 163.

Schwefelsäure geben, erhält man in der Praxis von 100 Th. sicilianischem Schwefel mit 1 Proc. Unreinigkeiten 302 Th. Schwefelsäure und von 100 Th. Schwefel in Form von Pyrit nur 275—285 Th. Säure. Das Thallium kommt in den meisten Pyrit-Schwefelsäuren vor. In dem Flugstaube aus den Kiesröstöfen der Oranienburger Schwefelsäurefabrik, welche Pyrite aus Meggen röstet, fand Carstanjen (1868) gegen 3,5 Proc. Thallium.

§. 213.

Die Herstellung der Bleikammern.

So lange als man bei der fabrikmässigen Darstellung der Schwefelsäure gezwungen ist, die zu ihrer Bildung erforderlichen Faktoren in Gasgestalt, insbesondere den Sauerstoff in Gestalt von atmosphärischer Luft anzuwenden, sind grosse Reservoirs (Kammern) unerlässlich, die wohlfeil herzustellen, gasdicht und von einem Material sein müssen, welches von salpetrigen Dämpfen und von Schwefelsäure nicht angegriffen wird.

Unter den vielen Rohstoffen, die als Material in Vorschlag gebracht wurden, ist nur einer den meisten Anforderungen entsprechend, nämlich das Blei. Die in neuerer Zeit empfohlenen Surrogate des Bleies, das vulkanisirte Kautschuk und die Guttapercha verdienen jedoch auch alle Beachtung [1]); Krafft [2]) erhielt indessen nicht besonders zufriedenstellende Resultate. Bei seinen Versuchen wurde eine Bleiplatte und eine ähnliche Platte aus Guttapercha in die Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik gebracht.

Die Bleiplatte wog	165 Grm.
die Guttaperchaplatte wog	36 „

Beide hatten dieselbe Oberfläche: 0,882 Meter auf 0,052 Meter. Nach Verlauf von 8 Tagen hatte das Blei verloren 2 Grm., die Guttapercha 2,8 Grm. Dies beträgt auf 100 Theile berechnet 1,212 Proc. Blei und 7,77 Proc. Guttapercha, auf einen Quadratmeter Blei 2,345 Grm. auf eine gleiche Fläche Guttapercha 3,238 Grm.

Ueber die Sorte Blei, die zur Herstellung der Bleikammern besonders sich eignet, sind im Jahre 1863 von F. C. Calvert und R. Johnson [3]) lehrreiche Versuche angestellt worden. Man nimmt gewöhnlich an, dass die Metalle von einer Säure um so schwieriger angegriffen werden, je reiner sie sind. Von dieser Annahme geht man auch bezüglich des Bleis in der Praxis allgemein aus, indem die Fabri-

1) In der Schwefelsäurefabrik von Fouché-Lepelletier zu Javel bei Paris war vor einigen Jahren eine Kammer aus Guttapercha in Gebrauch.

2) Jahresbericht 1859 p. 137.

3) Jahresbericht 1863 p. 210.

kanten sich bemühen, namentlich zu den Bleikammern möglichst reines Blei zu liefern. Da über diesen Gegenstand noch keine directen Versuche vorlagen, so liess man Schwefelsäure von verschiedener Concentration auf Blei bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur einwirken. Die Bleisorten, welche dazu verwendet wurden, waren A gewöhnliches, B sogenanntes Jungfernblei und chemisch reines Blei

	A.	B.
Blei	98,8175	99,2060
Zinn	0,3955	0,0120
Eisen	0,3604	0,3246
Kupfer	0,4026	0,4374
Zink	Spur	Spur
	99,9760	99,9800

Es wurden Tafeln von 1 Quadratmeter je mit 16 Litern Schwefelsäure begossen und nach Verlauf von 10 Tagen die Menge des gebildeten schwefelsauren Bleioxyds bestimmt. Zu den ersten vier Versuchen wurde reine englische Schwefelsäure, zu den letzten beiden solche Säure verwendet, wie sie in den Schwefelsäurefabriken erhalten wird, wenn man sie eine Zeit lang bereits in Bleigefässen concentrirt hat. Die Temperatur war bei diesen beiden Versuchen 48—50°.

	Dichtigkeit der angewendeten Säure	Gewöhnliches Blei Grm.	Jungfernblei Grm.	Reines Blei Grm.
I.	1,842 (66° B.)	67,70	134,20	201,70
II.	1,705 (60° B.)	8,35	16,50	19,70
III.	1,600 (56° B.)	5,55	10,34	16,20
IV.	1,526 (50° B.)	2,17	4,34	6,84
V.	1,746 (63° B.)	49,67	50,84	55,00
VI.	1,746 (63° B.)	51,91	54,75	57,41

Das Resultat dieser Untersuchungen ist, dass das Blei, der gewöhnlichen Annahme entgegen, durch Schwefelsäure stets um so mehr angegriffen wird, je reiner es ist.

Mehrfach ist beobachtet worden, dass Insekten aus der Ordnung der Coleopteren die Bleiplatten der Kammern durchbohren. Auf Muldener Hütte haben auch Holzwespen bis $^1/_4$ Zoll weite Löcher in den Bleiplatten hervorgebracht.

§. 214.

Das Walzblei (plomb laminé, *sheet lead, rolled lead*) wird in den Walzwerken in Tafeln von 0,6 Meter Breite und einer Stärke von 3 bis 8 Millimeter angefertigt. 1 Quadratmeter von 3 Millimeter Dicke wiegt etwa 66—67 Pfd. Behufs der Construktion der Kammern, die aus zwei Theilen bestehen, dem Boden, der eine tellerähnliche Form hat und an allen vier Seiten etwa 36—54 Centim. hoch nach aufwärts gebogen ist, und den aus einem Stück bestehenden Seitenwänden, die einer Glocke ähnlich auf dem Boden stehen. Beide Theile sind aus einer

grösseren Anzahl von Platten zusammengesetzt, die mittelst Selbstlöthung (soudure autogène, *autogenoux junction*) nach dem Verfahren von Desbassayns de Richemont (vergl. Band I p. 407) an einander gelöthet sind. Erfordert die Construktion der Kammern gleich ein grosses Anlagekapital für Blei, so ist dasselbe doch, wenn die Kammern endlich unbrauchbar geworden, als „altes Blei" noch immer gut zu verwerthen. Die Kammern werden in einem gezimmerten Gerüste gebaut, welches aus Ständern, Riegeln, Bändern und Schwellen zusammengesetzt ist. Man bekleidet zuerst die Seitenständer mit Bleiplatten und löthet sie an den betreffenden Stellen zusammen. Nachdem die Wände vollendet sind, bedeckt man den Boden mit Bleiplatten, ebenso auch die Decke. Man löthet an die Bleiplatten (an der Aussenseite der Kammer) mehrere Bleistreifen von 18—20 Centim. Breite und 36 Centim. Länge und befestigt dieselben mit eisernen Nägeln an das Holzgestell. Die Deckplatte wird ebenso mit Haltern an Balken befestigt, die man oben über die Kammer legt. Der Boden der Kammer ist stets mit Säure bedeckt; die unteren Kanten der Seitenwände tauchen freihängend in die Flüssigkeit ein, wodurch ein hydraulischer Verschluss entsteht. In Folge dieser Anordnung lässt sich zu jeder Zeit an jeder Stelle Säure nach Belieben ablassen.

In und an den Kammern sind angebracht Mannlöcher an den Seitenwänden (zur Vornahme von Reparaturen in den Kammern), Oeffnungen mit Wasserverschluss in der Decke, Röhren zum Zuleiten der Gase aus dem Schwefel- oder Pyritofen und der Wasserdämpfe aus dem Kessel, Röhren ferner zum Ableiten der Kammergase, Glasscheiben zur Beobachtung des Zustandes der Kammern und des Ganges der Schwefelsäurebildung, die gewöhnlich an zwei gegenüberstehenden Wänden in der Verlängerung des einfallenden Lichtes angebracht sind, endlich Aräometer und Thermometer, welche letztere zur Beurtheilung der Temperatur an verschiedenen Stellen der Kammerwände angebracht sind. Zur Beobachtung der Beschaffenheit der Gase und ihrer Tension sind an mehreren Punkten der Kammern 3—5 Centim. weite Oeffnungen vorhanden, welche mit Pfropfen aus Steinzeug verschliessbar sind. Nach dem Aussehen und der Beschaffenheit des Beschlages auf der inneren Fläche beurtheilt der Leiter des Betriebes den Vorgang in der Kammer.

Um von der gebildeten Säure von Zeit zu Zeit Proben nehmen zu können, sind in manchen Schwefelsäurefabriken [1]) im Innern der Kammer an der einen langen Seite derselben sogenannte Tische angebracht, die etwa 1 Meter über dem Boden eine Bleiplatte mit aufgebogenem Rande von 0,6 Meter Länge und 0,5 Meter Breite tragen. Die auf dieser Platte sich sammelnde Säure ergiesst sich durch ein Bleirohr in

1) Jahresbericht 1859 p. 143.

ein ausserhalb der Kammer befindliches Becherglas, wo man ihre Grädigkeit ermittelt [1]).

Die Kammern werden unter einer Ueberdachung aufgestellt, wenigstens ist dies in Deutschland, Belgien und Frankreich nöthig, während in England bei dem weit geringeren Temperaturunterschiede der Jahreszeiten die Kammern vielfach unter freiem Himmel aufgestellt sind, und zwar nicht unmittelbar auf dem Erdboden, sondern möglichst hoch über der Erde auf Holzgerüsten. In neueren Fabriken (z. B. in der unter Dr. R. König's Leitung stehenden Schwefelsäurefabrik in Kaiserslautern) werden die Kammern von gemauerten Pfeilern getragen, so dass der unter ihnen befindliche Raum zur Aufstellung der Schwefelbrenner und zu anderen Zwecken benutzt werden kann.

§. 215.

Vorrichtungen zum Auffangen der nitrösen Dämpfe.

Um an Salpetersäure zu sparen, werden den aus dem Bleikammersystem entweichenden Gasen und Dämpfen, ehe sie in die Luft gelangen, die nitrösen Bestandtheile (salpetrige Säure und Untersalpetersäure) entzogen und dadurch aufs Neue dem Säurebildungsprocesse nutzbar gemacht. Hier und da geschieht dies mit Kalkmilch oder in Wasser suspendirtem fein gemahlenem Witherit, in welchem Falle Barytnitrat als Nebenprodukt sich bildet, oder (wie in einer chemischen Fabrik Böhmens) mit Wasser, wo die Kammergase durch mit Thonscherben angefüllte Thürme aus Sandsteinquadern passiren müssen, deren Inhalt durch Tropfvorrichtungen ununterbrochen mit kaltem Wasser benetzt wird. Es bildet sich hierbei eine Flüssigkeit von 12—14° B., die Salpetersäure und Schwefelsäure enthält und in die erste Kammer zurückfliesst. In den meisten Fabriken wendet man zum Gasaufhalten Schwefelsäure von 60—62° B. an, die ihren Zweck allerdings auch vollständig erfüllt. Sie absorbirt die salpetrige Säure und die Untersalpetersäure, nicht aber, wie man vor Cl. Winkler's Untersuchungen [2]) glaubte, das Stickoxydgas.

Unter den Schwefelsäuregasaufhaltern ist der von Gay-Lussac und Lacroix eingeführte Koksthurm der gebräuchlichste, obgleich er seit etwa zehn Jahren in Folge der niedrigen Preise des Natronsalpeters für den Fabrikanten nicht mehr die Bedeutung hat wie ehedem.

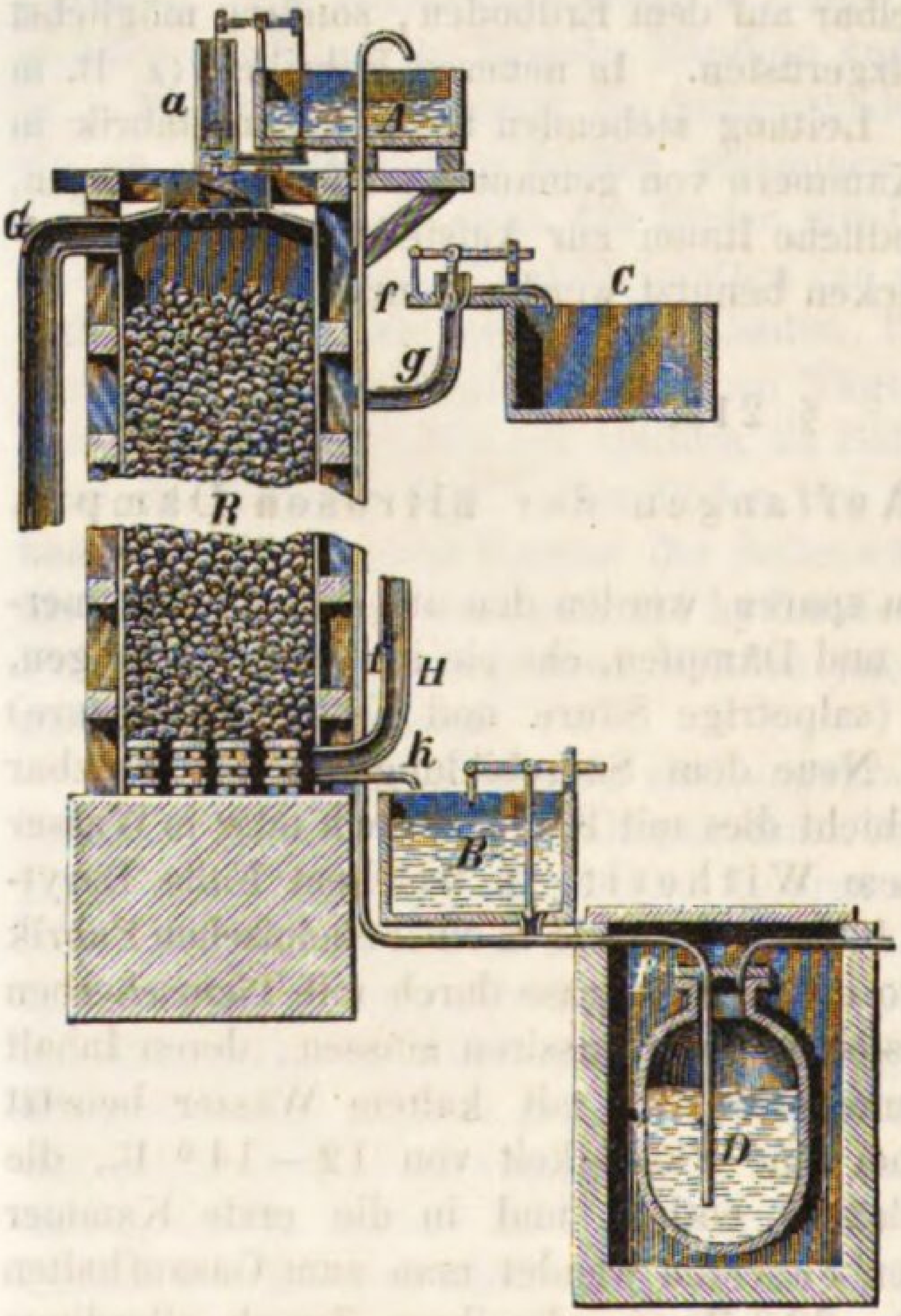
Der Apparat (Fig. 110) besteht in seiner verbesserten Form aus einem Koksthurm *R* (nach Art der zur Condensation der Salzsäure an-

1) Dictionnaire de chim. industrielle, Paris 1861 I p. 13.

2) Cl. Alex. Winkler, Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken, Freiberg 1867.

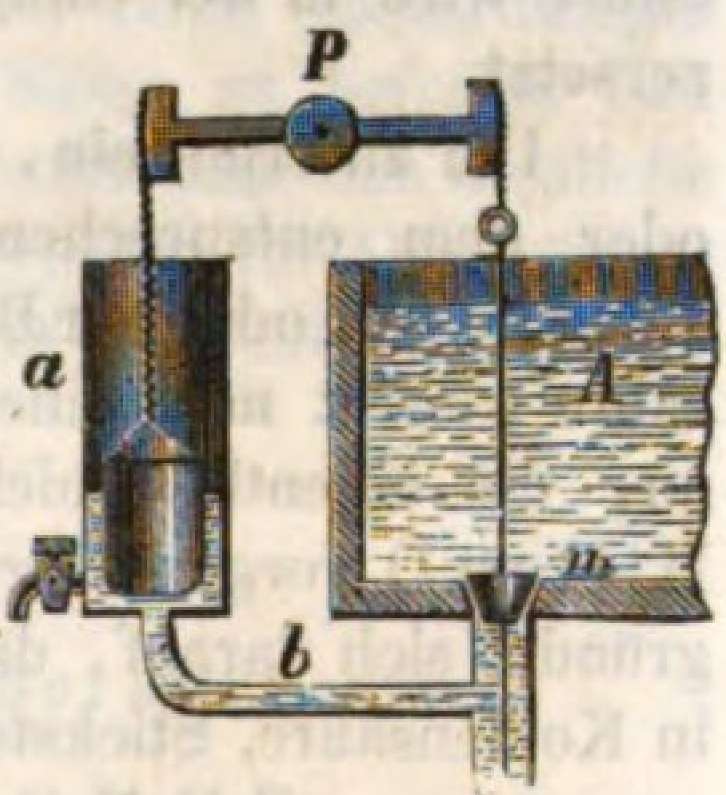
gewendeten; vergl. Seite 243), aus drei Cisternen *A*, *B* und *C* und einem grossen gusseisernen, mit Blei ausgelegtem Reservoir *D*, welches die Bestimmung hat, die Säure in die einzelnen Cisternen zu bringen. Bei einem Betriebe der Schwefelsäurefabrik, bei welchem täglich 57 bis 58 Centner Schwefel verbrannt werden, besteht der Koksthurm aus einem Bleicylinder von 10 Meter Höhe und 1,6 Meter Durchmesser, der oben gasdicht geschlossen ist und unten, wie die Bleikammer, in einem mit Säure gefüllten Bleischuh steht, wodurch ein dichter Verschluss erzielt wird. Nicht selten sind die inneren Wände der Cylinder mit dünnen feuerfesten Steinen ausgesetzt. Der Cylinder ist mit groben Koksstückchen angefüllt, doch wendet man auch zuweilen Glaskugeln, Drainröhrenscherben etc. an. Die Vertheilung der Schwefelsäure auf die Koksstückchen geschieht durch die Cisterne *A*, aus welcher continuirlich ein Strom Säure in einen Schaukeltrog sich ergiesst, der über einer Bleiplatte mit zwanzig Röhren sich befindet. Durch diese Röhren fliesst die Säure in den Thurm. Zur Erzielung eines stetigen Ausflusses der Schwefelsäure wendet man häufig die Mariotte'sche Flasche an, die bekanntlich auf dasselbe Princip sich stützt, wie das Oelreservoir der Flaschen- oder Stürzlampen (vergl. 1. Auflage des Handbuches; Bd. V p. 540 und 541). Vorzüglich ist aber der in der Abbildung (Fig. 111) dargestellte Balancirapparat. Neben der Schwefelsäurecisterne *A* befindet sich ein kleiner Bleicylinder *a* von 36 Centim. Durchmesser und genau so hoch wie die Cisterne, welche durch das Rohr *b* mit dem Cylinder communicirt. Das Rohr *b* ist an seiner Mündung in die Cisterne konisch geformt und durch einen Bleipfropfen *m* von entsprechender Form säuredicht verschlossen. Der

Fig. 110.



Bleipfropfen sitzt, wie die Zeichnung verdeutlicht, auf einer eisernen Stange, deren Theil unterhalb des Pfropfens denselben beim Auf- und Niederbewegen leiten und ihn immer genau in die Oeffnung fallen lassen soll. In dem Bleicylinder nun hängt ein Bleieimer, der mittelst einer Kette an einem Balancier befestigt ist, der an seinem andern Ende mit einer kurzen Kette mit der Stange des Bleipfropfens in Verbindung steht. Soll der Apparat fungiren, so füllt man die Cisterne mit Säure und setzt den Bleipfropfen fest in die Oeffnung. Soll nun die Schwefelsäure in den Koksthurm unter einem constanten Druck von sechs Zoll ausfliessen, so zieht man den Bleieimer in dem Cylinder sechs Zoll hoch und befestigt seine Kette an dem horizontal gestellten Balancier *P*. Die Pfropfenstange wird nun gleichfalls an den Balancier gehängt. Ueberlässt man nun den Eimer sich selbst, so wird der Pfropfen gehoben, die Schwefelsäure läuft durch das Rohr *b* in den Bleicylinder und der Eimer steigt auf der Säure schwimmend in dem Grade in die Höhe, wie das Niveau der Säure in die Höhe geht. In entsprechender Weise sinkt aber der Pfropfen und verschliesst das Rohr *b*, sobald der Eimer sechs Zoll hoch gehoben ist. Ist nun der Hahn *c* im Cylinder geöffnet, so sinkt das Niveau der Schwefelsäure und mit ihm der Eimer, dadurch wird der Pfropfen gehoben und durch nachfliessende Schwefelsäure das Niveau in dem Bleicylinder wiederhergestellt. Ist nun der Abflusshahn *c* in entsprechender Weise gestellt, so fliesst die Schwefelsäure unter constantem Druck in den Koksthurm, vorausgesetzt dass in der Cisterne *A* die Höhe der Schwefelsäure nie unter 6 Zoll falle. Aus dem Behälter *D* wird die Schwefelsäure durch das Rohr *f* nach dem Princip eines Monte-jus der Rübenzuckerfabriken in die Cisterne *A* gedrückt. Die aus der Bleikammer kommenden Gase strömen bei *H* in den Koksthurm ein und, nachdem sie ihre salpetrigen Bestandtheile verloren haben, bei *G* aus. Die mit diesen Bestandtheilen beladene Schwefelsäure läuft aus dem Schuh des Koksthurms durch *K* in die Cisterne *B*, von da geht sie nach dem Reservoir *D* und endlich mit Hülfe des Rohres *g* nach der Cisterne *C*. Von hier aus gelangt die Säure in die Kammern, um dort ihre salpetrigen Bestandtheile abzugeben.

Fig. 111.



In der rühmlichst bekannten Schwefelsäurefabrik von Kunheim in Berlin[1]) wendet man zur Absorption der salpetrigen Dämpfe durch Schwefelsäure keinen Koksthurm, sondern einen Steinzeugapparat an, der wesentlich aus grossen Schüsseln mit Glocken überstülpt besteht, die oben durch Röhren verbunden sind, welche die Gase, und unten

1) Jahresbericht 1856 p. 60.

durch Abflusstüllen, welche die Schwefelsäure ableiten. In der Fabrik von Fikentscher in Zwickau besteht der Absorptionsapparat aus acht über einander gestellten Steinzeugröhren von 0,8 Meter Höhe und 0,8 Meter Weite, jede oben offen und mit einem durchlöcherten Boden versehen. In jeder Röhre befinden sich drei geneigt stehende Platten von Steinzeug, auf welchen die tropfenweise einströmende Schwefelsäure von 60° B. herabrinnt.

Die mit den salpetrigen Bestandtheilen der Kammergase beladene Säure wird in der Hauptkammer durch Vermischen mit heissem Wasser zersetzt.

Um zu ermitteln, ob die Absorption der Gase in dem Koksthurme oder dem entsprechenden Apparate anderer Construktion eine vollständige sei, oder zur Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure wendet man eine von P. Hart in Manchester herrührende Probe an, die eigentlich nichts anderes ist, als eine Umdrehung der von Millon [1]) vorgeschlagenen Methode der Harnstoffbestimmung. Letztere gründet sich darauf, dass salpetrige Säure den Harnstoff augenblicklich in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zersetzt, nach der Gleichung:

$$C_2H_4N_2O_2 + 2\,NO_3 = 2\,CO_2 + N_3 + 4\,HO.$$

Zur Zersetzung von 1,230 Grm. salpetersauren Harnstoffs sind 0,760 Grm. salpetriger Säure erforderlich. Das Ende der nach den Regeln der Titriranalyse ausgeführten Reaktion erkennt man an der Ausscheidung von Jod aus einer Jodkaliumlösung, sobald die geringste Menge von freier salpetriger Säure vorhanden ist. Cl. Winkler [2]) bedient sich zu gleichem Zwecke einer Lösung von übermangansaurem Kali, welche durch salpetrige Säure reducirt, resp. entfärbt wird:

$$2\,(KO, Mn_2O_7) + 6\,SO_3, HO + 5\,NO_3 = 2\,(KO, SO_3) + 4\,(MnO, SO_3) + 5\,NO_5, HO + HO.$$

In der Thurmsäure von Halsbrücke, welche mit 60grädiger Schwefelsäure erzeugt wird, fand Winkler

2,05 Proc. NO_3
2,10 „ „
2,09 „ „
2,14 „ „

2,09 Proc. NO_3 im Mittel.

Bei directen Versuchen, bei welchen Schwefelsäure mit einem Gemenge von Stickoxyd und Luft bis zur Sättigung behandelt wurde, ergab sich, dass

Schwefelsäure von 60° B. 2,5 Proc. salpetrige Säure
„ „ 66° B. 7,9 „ „ „

aufgenommen hatte. Der erhebliche Unterschied in der Absorptions-

1) Ch. Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie, Leipzig 1854 Bd. I p. 476.

2) Cl. Winkler, Der Gay-Lussac'sche Condensationsapparat, 1867 p. 26.

fähigkeit der Schwefelsäure für salpetrige Säure je nach ihrer Concentration ist daher für die Praxis bedeutungsvoll. Da Schwefelsäure von 66° B. mehr als dreimal so viel salpetrige Säure zu absorbiren vermag als Säure von 60° B., so würde man bei Anwendung der stärkeren Säure den Vortheil erreichen, dass man mit dem Drittel des gegenwärtig üblichen Säurequantums auszureichen im Stande wäre. Ausserdem böte auch die grössere Verwandtschaft concentrirter Säure zu den salpetrigen Dämpfen grössere Garantie für vollkommene Absorption derselben. Sollte es gelingen, die nitröse Schwefelsäure anstatt durch Wasserdämpfe mittelst schwefliger Säure von der salpetrigen Säure zu befreien und dadurch von Neuem wirksam zu machen, so könnte man das nämliche Quantum von Schwefelsäure von 66° B. ununterbrochen für Absorptionszwecke verwenden, ohne dass eine Abnahme ihrer Concentration zu befürchten wäre.

§. 216.

Die Einrichtung des Bleikammersystems.

Die Schwefelsäurefabrikation erfolgt, wenn man die angewendeten Rohmaterialien als Eintheilungsgrund nimmt, auf viererlei Weise, nämlich

1) Aus Rohschwefel und flüssiger Salpetersäure;
2) „ „ „ einem Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure;
3) Aus Pyriten und flüssiger Salpetersäure;
4) „ „ „ dem Gemenge von Schwefelsäure und Natronsalpeter.

Je nach der Combination ist auch die Einrichtung der Kammersysteme eine verschiedene.

In der ersten Zeit der Einführung der Schwefelsäurefabrikation bediente man sich meist nur Einer Kammer und dampfförmiger Salpetersäure, die meist von grosser Capacität war. Es gab deren bis zu 1500 Kubikmeter, nach der Angabe von Payen selbst bis zu 4000 Kubikmeter. In einzelnen Fällen theilte man die grosse Kammer durch eiserne und mit Blei überzogene Wände in kleine Kammern ab. Die Scheidewände trugen auf Vorsprüngen Glasplatten, welche die Condensation der Schwefelsäure begünstigen sollten. In der chemischen Industrie der belgischen Provinz Namur (Namur, Floreffe, Auvelais, Moustier, Saint-Marc und Saint-Servais) giebt es noch mehrere Schwefelsäurefabriken, die bei Anwendung von Pyrit nur mit einer Kammer arbeiten.

Man gewann jedoch an vielen Orten bald die Ueberzeugung, dass es äusserst nützlich sei, die Schwefelsäurebildung in ihren verschiedenen Phasen in mehreren Kammern vor sich gehen zu lassen, in der Weise, dass man die grosse Kammer *A* beibehielt und ihr zwei kleine Kammern

(*B* und *C*) beigab, welche letztere den 12.—15. Theil der Capacität der grossen Kammer besassen. Die Anordnung der Kammern war entweder

$$A + B + C \text{ oder}$$
$$B + A + C \text{ oder,}$$

wie auf der Schwefelsäurefabrik der Okerhütte am Harz der Fall war, auf die kleine Kammer (Vorkammer) folgte die Hauptkammer, während die zweite der kleinen Kammern durch einen langen Kanal von 33 Meter Länge, 2 Meter Breite und 1 Meter Höhe ersetzt war. Bei diesem System, man könnte es die Dreikammerwirthschaft nennen, werden fast durchgängig die salpetrigen Dämpfe im Schwefelofen durch Zersetzen von Natronsalpeter mit Schwefelsäure gebildet. Gründet sich dagegen die Einrichtung der Schwefelsäurefabrik auf die Anwendung von flüssiger Salpetersäure, so schaltet man einen Apparat, den *Nitrificateur*, ein, in welchem die Salpetersäure durch die schweflige Säure in salpetrige Säure übergeführt wird, die man in einem zweiten Apparate, dem *Denitrificateur*, von Schwefelsäure absorbiren lässt. Letztere geht nun in das eigentliche Kammersystem, in welchem die von der Schwefelsäure absorbirte salpetrige Säure wieder abgegeben wird.

Nach einer Einrichtung von Fr. Kuhlmann gehen die aus dem Kiesbrenner kommenden Dämpfe zunächst in eine kleine trockene Vorkammer aus Blei (bei einem Kammersysteme von 1500 Kubikmetern giebt man der Vorkammer eine Capacität von 50 Kubikmetern), wo sie abgekühlt werden, ehe sie in die eigentliche Schwefelsäurekammer treten, wodurch dem Säurebildungsprocess wesentlich Vorschub geleistet wird. Ausserdem setzt sich in dieser Kammer zugleich mit der direct entstandenen Schwefelsäure fast alle arsenige Säure ab, die bei der Röstung der fast immer arsenhaltigen Pyrite sich bildet, weshalb die trockne Vorkammer (Kuhlmann's Kammer) für die Reinigung der Schwefelsäure noch eine hohe Bedeutung erhält. Neben der arsenigen Säure setzt sich in der Vorkammer auch Selen, Thallium und Eisenoxyd ab.

Alle Theile eines Kammersystems sind durch Bleiröhren (von 0,25 bis 0,75 Meter Weite) in der Art mit einander verbunden, dass das Gemisch der Gase und Dämpfe in jede Kammerabtheilung oben einströmt und unten austritt. Die in den einzelnen Kammern sich bildende Schwefelsäure ist von verschiedener Concentration und verschiedener Zusammensetzung, so ist die in der Hauptkammer niedergeschlagene am stärksten und am wenigsten mit salpetrigen Bestandtheilen beladen als die aus den übrigen Kammern. Behufs der Compensation dieser Differenzen ist bei allen Kammersystemen die Anordnung getroffen, dass die am Boden der Kammer vorhandene Säure circulire und endlich in der Hauptkammer sich ansammele, aus welcher die fabricirte Säure (die

Kammersäure) in den zur Concentration und Reinigung dienenden Apparat gelangt.

§. 217.

Als Beispiel der Schilderung der innern Einrichtung eines Kammersystems wählen wir ein System zur Fabrikation der Schwefelsäure mit Rohschwefel und flüssiger Salpetersäure. *A* und *A'* (Fig. 112) sind zwei Schwefelbrenner, die zugleich den zum Betriebe erforderlichen Dampf bilden. Das Rohr *c d* führt den Wasserdampf in die verschiedenen Abtheilungen des Kammersystems. Von jedem Schwefelbrenner führt ein Bleirohr *B* die Gase in das gemeinschaftliche Rohr *B'*, welches mindestens eine Höhe von 6—7 Meter haben soll, damit die Gase mit dem erforderlichen Zuge in alle Theile des Systems eintreten können. Das Gemisch von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft strömt zunächst in die kleine Kammer *C C'*, in welcher geneigte Bleiplatten angebracht sind, über die ununterbrochen ein Strom nitröser Schwefelsäure strömt, die in dem Reservoir *h* sich befindet. Die nitrösen Bestandtheile der Schwefelsäure wirken auf die schweflige Säure ein und führen dieselbe in Schwefelsäure über, der Rest entweicht gasförmig. Ein in die Kammer *C* einströmender Hochdruckdampfstrahl befördert den Zug und die Reaktion. Das Gasgemenge geht aus der ersten Kammer durch das Rohr *a* in die zweite Kammer *C'*, den Denitrificator, von etwa 100 Kubikmeter Capacität. Durch *H* strömt auch in diese Kammer ein Dampfstrahl. Die entstandene Schwefelsäure sammelt sich am Boden dieser Kammer an, wozu auch noch die aus der ersten Kammer kommt. Die Gase strömen nun in die dritte Kammer *D*, von derselben Dimension wie die zweite. Hier befinden sich zwei Steinzeugapparate *E E*, über welche ununterbrochen ein dünner Strahl Salpetersäure aus den ausserhalb der Kammer befindlichen Gefässen *I* strömt. Hierbei wird die Salpetersäure in bekannter Weise zersetzt. Die in dieser Kammer gebildete, mit nitrösen Bestandtheilen stark beladene Schwefelsäure strömt durch das Rohr *F* in die zweite Kammer, wo ihr die reichlich zuströmenden schwefligsauren Dämpfe die nitrösen Produkte zum grossen Theile entziehen. In der grossen Kammer *G G*, die eine Capacität von etwa 1000 Kubikmetern haben kann, geht nun die eigentliche Schwefelsäurebildung vor sich, weil in ihr die Gase längere Zeit verweilen. Dampfröhren *H*, *H* und *H* führen an verschiedenen Stellen Dampf in diese Kammer, in welcher sich auch alle in den übrigen Kammern gebildete Schwefelsäure ansammelt. Eine grosse Kammer von 1000 Kubikmetern setzt einen Apparat von 1500 Kubikmetern voraus. Ein solches System gestattet eine Verbrennung von 20 Ctr. Schwefel in 24 Stunden und liefert folglich gegen 63 Ctr. Schwefelsäure. Aus der grossen Kammer gehen die Gase in zwei hintere Kammern *N*

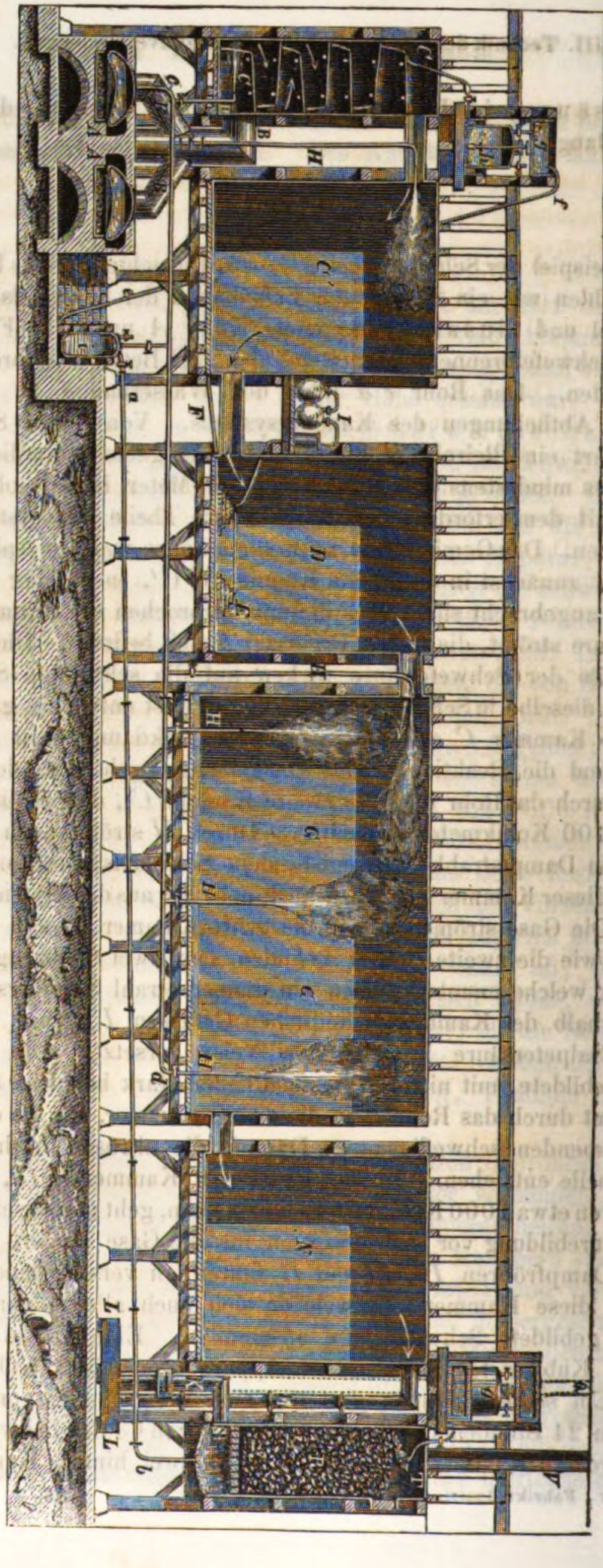


Fig. 112.

von 100 Kubikmetern Capacität, die als Kühlapparate dienen. Zur Beförderung des Niederschlagens der Dämpfe sind in denselben vorspringende Platten angebracht. Nachdem die Gase durch einen dritten Kühler *L L* gegangen, der aussen durch kaltes Wasser gekühlt wird, gehen dieselben in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparat *R* (vergl. Seite 588), in welchem alle salpetrigen Bestandtheile der Gase von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen werden, die als nitröse Schwefelsäure (Thurmsäure) nach dem Reservoir *gh* und von da nach der ersten Kammer läuft, wo sie alle salpetrige Säure abgiebt.

§. 218.

Fig. 113 zeigt die innere Einrichtung eines Kammersystems, in welchem nichtflüssige Salpetersäure, sondern gasförmige Salpeter-

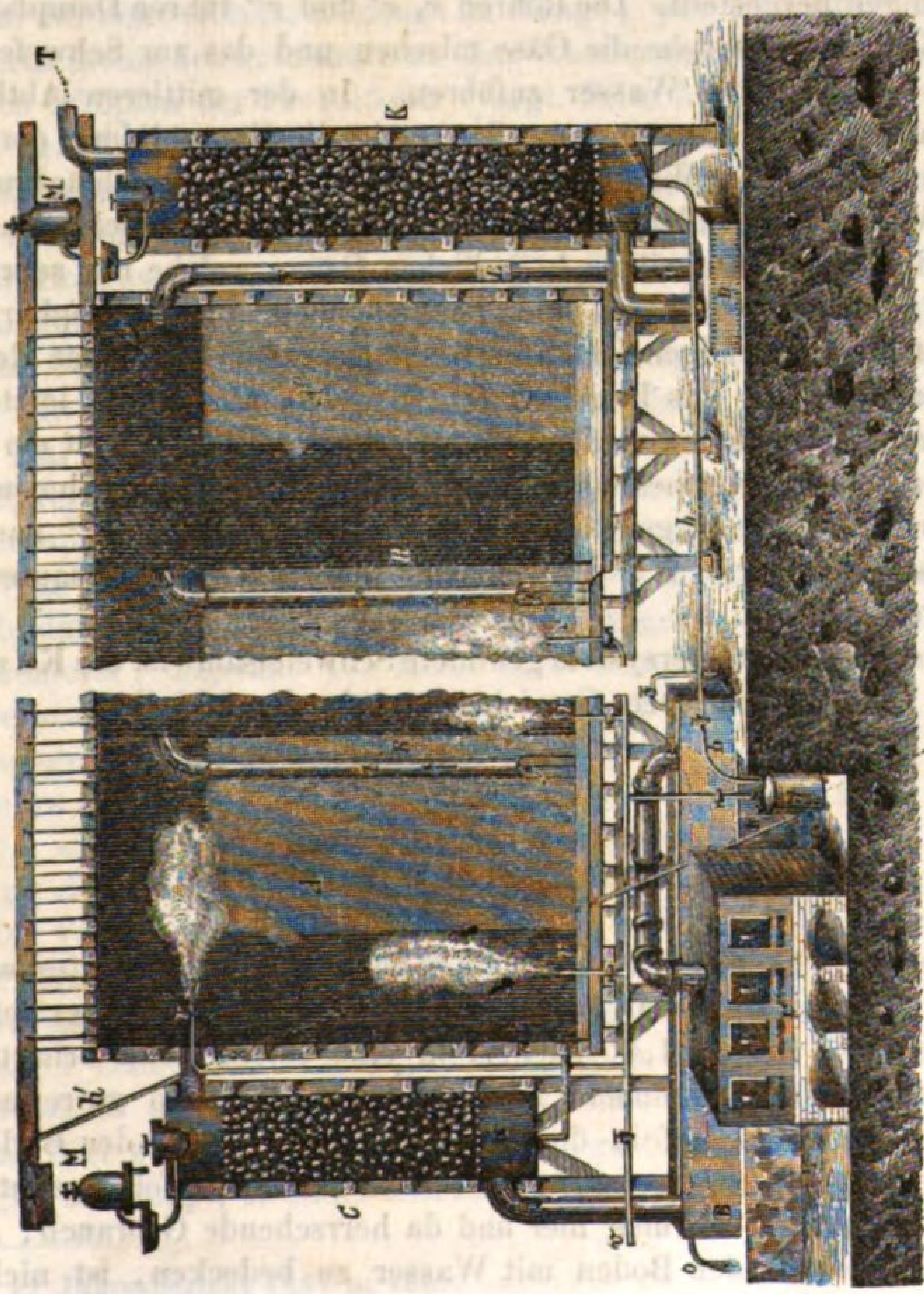


Fig. 113.

säure, die in dem Schwefelofen (vergl. Seite 569) durch Zersetzen von Natronsalpeter mit Schwefelsäure erzeugt wird, zur Anwendung kommt. Das in dem Schwefelofen sich bildende Gemisch von schwefliger Säure und salpetrigen Dämpfen entweicht durch das gusseiserne Rohr *T* und geht zunächst durch einen mit kaltem Wasser gespeisten Kühlapparat *B* und dann durch den Denitrificator *C*, in welchen von oben nach unten ein Strom salpetriger Schwefelsäure (Thurmsäure aus dem Condensationsapparate) läuft. Die denitrificirte Säure läuft durch ein Rohr in ein Reservoir ab. In den Bleikammern geht nun die Bildung der Schwefelsäure vor sich. Häufig ist nur eine Bleikammer vorhanden, welche wie in der Zeichnung durch Wände aus Bleiplatten *R, R'* in drei Abtheilungen getheilt ist, die mit ihrem unteren Ende in die Schwefelsäure tauchen, womit der Boden der Kammern bedeckt ist. Durch Rohre ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, die Communikation zwischen den Kammerabtheilungen hergestellt. Die Röhren *v, v'* und *v''* führen Dampfstrahlen in die Kammern, welche die Gase mischen und das zur Schwefelsäurebildung erforderliche Wasser zuführen. In der mittleren Abtheilung oder Kammer, der grössten von allen, geht die Hauptbildung der Säure vor sich, die an den Wänden der Kammern sich niederschlägt und mit vielem Wasser verbunden auf dem Boden der Kammer sich ansammelt. Die in der letzten Abtheilung befindlichen Gase, welche nur sehr wenig schweflige Säure enthalten und hauptsächlich aus atmosphärischem Stickstoff und salpetrigen Dämpfen bestehen, gehen durch das Rohr *T'* nach dem Reservoir aus Bleiblech *D*, in welchem sich die letzten Antheile der Schwefelsäure niederschlagen. In dem Rohr *T'* ist ein Schaufenster *L*, durch welches man die Farbe der Gase wahrnehmen kann. Aus dem Reservoir *D* gehen die Gase durch das Rohr *T''* nach dem Condensationsapparat *K*, in welchem sich alle salpetrigsauren Verbindungen abgeben.

Die in dem Kammersystem gebildete Schwefelsäure ist die Kammersäure. Sie hat ein spec. Gewicht von 1,5 oder 50° B.

§. 219.

Die Leitung des Betriebes.

Der Betrieb eines neu aufgestellten Schwefelsäureapparates wird dadurch eingeleitet, dass man auf den Boden der grossen Kammer Schwefelsäure von 45° B. (= 1,45 Dichte) in eine solche Höhe bringt, dass die Seitenwände der Kammer, falls sie von dem Boden getrennt sind, ungefähr 3 Centim. tief in die Säure eintauchen. Ist der Boden der Kammer festgelöthet, so beträgt die Höhe der Schwefelsäure etwa 12 bis 18 Centim. Der früher hier und da herrschende Gebrauch, anstatt mit Schwefelsäure den Boden mit Wasser zu bedecken, ist nicht nur

verwerflich, weil durch Aufnahme von salpetriger und schwefliger Säure der Bleiboden corridirt wird, sondern auch, weil die salpetrige Säure in diesem Falle zum Theil zu unwirksamem Stickoxydul (nach R. Weber[1])) reducirt werden würde.

Nachdem der Boden der grossen Kammer mit Schwefelsäure bedeckt ist, verdrängt man die Luft in dem Kammersysteme, indem man aus den nun in Gang befindlichen Schwefelbrennern oder Röstöfen schweflige Säure einströmen lässt. Hierauf lässt man je nach der Art des Betriebes flüssige Salpetersäure einströmen oder aus den Salpetertöpfen des Schwefelofens (vergl. Seite 569) dampfförmige Salpetersäure entwickeln. Anfänglich wendet man den Salpeter im Ueberschuss (10—15 Proc. vom Gewichte des Schwefels), später aber in der gewöhnlichen Menge (5 bis 6 Proc.) an, sobald eine Erhöhung der Temperatur der Wände wahrgenommen wird, was in der Regel schon nach 24 Stunden der Fall ist. Ist nun die Schwefelsäurebildung im Gange, was sich durch Beschlag von verdichteter Schwefelsäure an den Wandungen der grossen Kammer und den Pfropfen der Probelöcher (vergl. Seite 586) zu erkennen giebt, so ist der Zeitpunkt gekommen, auch den letzten der Faktoren der Schwefelsäurebildung, den Wasserdampf, zuströmen zu lassen. Man fährt mit dem Zuleiten von Wasserdampf fort, bis die Kammerwände milchwarm geworden sind und man am Säurestande eine Vermehrung wahrnimmt.

Ist der Process der Säurebildung eingeleitet, so geht er continuirlich fort. Die Leitung des Betriebes besteht nun darin, die Kammer täglich 3—4 Mal zu revidiren, den Stand des Thermometers zu beobachten, die Zugverhältnisse zu reguliren, die condensirte Säure und die aus den Condensationsapparaten austretenden Gase zu prüfen.

Was die Temperatur in der grossen Kammer, in welcher der Säurebildungsprocess hauptsächlich vor sich geht, betrifft, so soll ein Thermometer, ungefähr 1,5 Meter über dem Boden angebracht, eine Temperatur von 40—43 ^{0} C. zeigen. Bei dieser Temperatur geht erfahrungsgemäss der Process am vollkommensten vor sich. Werden die Kammern zu warm, so nimmt man weniger Salpeter (oder Salpetersäure), werden sie zu kalt, so setzt man mehr Salpeter zu. Die Regulirung des Luftzuges ist, wie schon Seite 568 hervorgehoben, von grösster Wichtigkeit. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass der Zug zur Entfernung der Gase aus dem letzten Theile des Systems gerade genügt. Die Grösse der Dampfzufuhr ist ebenfalls von Bedeutung. Ist überschüssiger Dampf vorhanden, so entsteht zu verdünnte Säure, welche Salpetersäure und salpetrige Säure aufnimmt und dadurch corrodirend auf das Blei wirkt und wol auch schweflige Säure aufnimmt. Fehlt es dagegen an Dampf, so bildet sich zu concentrirte Säure, welche salpetrige

1) Jahresbericht 1867 p. 168.

Säure absorbirt, was zur Bildung der sogenannten Bleikammerkrystalle (nach R. Weber[1]) nach der Formel $SO_3, NO_3 + SO_3, HO$ zusammengesetzt) Veranlassung giebt. In Folge der Entstehung dieser Verbindung werden dem Gasgemenge die zur Schwefelsäurebildung absolut erforderlichen salpetrigsauren Bestandtheile entzogen. Die Stärke der in der grossen Kammer entstandenen Schwefelsäure zeigt die normale oder abnorme Dampfzufuhr an. Zeigt die Säure bei einer im ersten Drittel der Kammer genommenen Probe ein spec. Gewicht von 1,60 (= 120 bis 121° Twaddle oder 54,5° B.), so strömt die erforderliche Dampfmenge zu. Die aus den Condensationsapparaten tretenden Kammergase sollen bei normalem Gange nur 3 Volumenprocente Sauerstoff (bei Schwefelbetriebe) und 4—6 Vol. davon (bei Pyritbetriebe) enthalten.

Bei gehöriger Aufsicht hält ein Kammersystem

bei Pyritbetriebe 5 bis 8 Jahre,
„ Schwefelbetriebe 12 „ 18 „

obgleich es an Beispielen von weit kürzerer Dauer, selbst bei guter Leitung, nicht fehlt!

Der in den Kammern sich ansammelnde Schlamm (Selenschlamm), der von Zeit zu Zeit daraus entfernt werden muss, ist von sehr verschiedener Zusammensetzung und ist entstanden theils durch Einwirkung der Säuren auf das Blei und seine Verunreinigungen, theils aber auch aus dem Schwefelbrenner oder dem Röstofen in Form von Flugstaub in die Kammer geführt worden. Er enthält häufig Selen, mitunter Thallium[2]).

§. 220.

Reinigung der Kammersäure.

Die aus der grossen Kammer abgelassene Schwefelsäure, die Kammersäure, hat ein durchschnittlich spec. Gewicht von 1,52 (= 50° B. oder 104° Tw.). Diese Säure wird entweder, wie z. B. zum Aufschliessen der Phosphate in den Düngerfabriken, in der Sodafabrikation, zur Darstellung von Eisenvitriol etc., sofort verwendet, oder, wenn sie versandt werden soll, durch Abdampfen zur höchsten Concentration (= 1,84 spec. Gewicht = 66° B. = 168° Tw.) gebracht.

Bevor jedoch die Kammersäure verstärkt wird, werden ihr gewisse Verunreinigungen entzogen, die ihr in Folge der Fabrikationsmethode beigemengt sind. Früher waren der Schwefelsäure fremde Salze beigemengt in der betrügerischen Absicht, ihr specifisches Gewicht zu erhöhen (Fleischer hat zwar[3]) in der jüngsten Zeit noch eine solche Verfälschung beobachtet). Man entdeckt diese Verunreinigungen durch

1) Jahresbericht 1864 p. 157.
2) Jahresbericht 1860 p. 178; 1861 p. 164; 1867 p. 4.
3) M. Reimann's Musterzeitung 1869 p. 43.

Verdampfen der Säure in einem Platinschälchen und Wägen des Rückstandes. Bei einer normal bereiteten Schwefelsäure darf dieser Rückstand nicht mehr als 0,1 Proc. betragen.

Die zufälligen Verunreinigungen der Schwefelsäure sind ausser kleinen Mengen von Blei, Kupfer, Eisen, Kalk, Thonerde, nach Umständen auch Selen und Thallium, hauptsächlich auch Oxydationsstufen des Stickstoffs und Arsens in Form von arseniger Säure und Arsensäure.

Vorhandene Salpetersäure lässt sich aus der Schwefelsäure leicht entfernen, z. B. einfach durch Erhitzen der Säure bis nahe auf ihren Siedepunkt mit etwas Stärkemehl, Zucker oder Papier, bis die entsprechende bräunliche Färbung verschwindet, oder auch durch Erhitzen mit etwas Schwefel, wobei sich schweflige Säure bildet, welche zersetzend auf die Salpetersäure einwirkt. Von den aufgelösten Kammerkrystallen (schwefelsaurer salpetriger Säure) befreit man die concentrirte Schwefelsäure dadurch, dass man sie nach dem Vorschlage von Pelouze mit 0,1—0,5 Proc. schwefelsaurem Ammoniak erhitzt ($2\,NO_3 + 2\,NH_3 = 6\,HO + 4\,N$). Noch zweckmässiger ist nach Löwe der Zusatz von etwas Oxalsäure, welche, indem sie bei der Zersetzung Kohlensäure und Kohlenoxyd abgiebt, die vorhandene salpetrige Säure unter Bildung von Kohlensäure und Stickstoff reducirt ($NO_3 + 3\,CO = 3\,CO_2 + N$). Auch F. M. Lyte[1]) schlägt vor, der Schwefelsäure 0,25—0,5 Proc. Oxalsäure zuzusetzen und unter Umrühren bis auf 110° zu erhitzen, bis das Aufschäumen aufgehört hat. Da die mit Salpetersäure und salpetriger Säure verunreinigte Schwefelsäure in der Hitze Platin angreift, so ist dafür zu sorgen, dass schon in den Bleipfannen die Oxydationsstufen des Stickstoffs aus der Salpetersäure vollständig entfernt werden. Eine von diesen Verbindungen vollständig befreite Schwefelsäure darf nach dem Verdünnen mit Wasser eine Lösung von übermangansaurem Kali nicht mehr entfärben. Nach Olivier (Rapport du Jury international, Paris 1868 VII p. 35) soll durch etwas Alkohol, den man in die Bleipfannen bringt, die salpetrige Säure am besten entfernt werden können.

Der Arsengehalt der aus sicilischem Rohschwefel dargestellten Schwefelsäure ist so gering, dass er übersehen werden kann, desto grösser ist er dagegen in der aus Pyrit und als metallurgisches Nebenprodukt gewonnenen. Ist nun auch durch Einführung der Kuhlmann-schen kleinen Vorkammer in das Kammersystem ein grosser Theil der beim Rösten sich bildenden arsenigen Säure aus den gasigen Röstprodukten entfernt worden, ehe dieselben in die Schwefelsäurekammer treten, so ist doch der Arsengehalt der Pyritsäure immer noch ein namhafter. Nach den Untersuchungen von Filhol und Lacassin[2]) fanden sich in

1) Jahresbericht 1864 p. 163.
2) Jahresbericht 1862 p. 212.

1 Kilogr. Schwefelsäure No. 1	1,2870 Grm. arseniger Säure,				
1 " " " 2	0,5691 " " "				
1 " " " 3	Spuren " " "				

Zur Entfernung des Arsens aus der Schwefelsäure wendet man verschiedene Methoden an. In vielen chemischen Fabriken (so z. B. in der von Wagenmann, Seybel u. Comp. in Liesing bei Wien und zu Oker am Harz) [1]) benutzt man zu dem Ende das Schwefelwasserstoffgas, welches man entweder aus Schwefeleisen [2]) und verdünnter Schwefelsäure (die zurückbleibende Lauge wird auf Eisenvitriol verarbeitet) oder nach Sinding's Vorschlag [3]) durch die Einwirkung von Generatorgasen auf Pyrit bei erhöhter Temperatur darstellt. Nach dem Hunt'schen Verfahren [4]) (in England 1855 patentirt) lässt man das Schwefelwasserstoffgas in mit Kieselsäure gefüllte Gefässe treten, über welche die arsenhaltige Schwefelsäure strömt. Das Arsen wird auf diesem Wege als Schwefelarsen niedergeschlagen, das man von der Schwefelsäure dadurch absondert, dass man letztere durch einen Sandfilter gehen lässt. Zu Oker [5]) lässt man die zu reinigende Kammersäure in kleinere Fällpfannen fliessen und verdünnt sie bis zu 46° B. (= 88° Tw. = 1,45 spec. Gewicht). Die Pfanne wird mit einem Bleideckel, der mit Wasserverschluss verdichtet ist, versehen und die Säure bis auf 75° C. erhitzt, worauf man so lange Schwefelwasserstoffgas in dieselbe einleitet, bis sie milchig von sich ausscheidendem Schwefel erscheint. Die ausgefällte Säure lässt man sechs Stunden lang sich klären und führt sie dann durch eine kleinere Filtrirvorrichtung, bestehend aus vier doppelbödigen Sieben, zwischen denen Asbest liegt, in ein Reservoir, um sie hier für die Concentration anzusammeln.

In den Schwefelsäurefabriken zu Chessy bei Lyon und wol auch anderwärts bedient man sich (nach dem Vorschlage von Dupasquier) zur Entfernung des Arsens des Schwefelbariums, welches man in der Menge von 0,2—0,3 Proc. der zu reinigenden Kammersäure zusetzt. Obgleich hierbei eine kleine Menge Schwefelsäure verloren geht, welche mit dem Barium zu Sulfat zusammentritt, so ist doch dies Verfahren sehr zu empfehlen, da der aus Schwefelbarium inmitten der Schwefelsäure sich entwickelnde Schwefelwasserstoff äusserst wirksam ist.

Da das Arsen fast durchgängig in der Schwefelsäure als arsenige Säure vorhanden ist, so lässt sich auch durch salzsaures Gas,

1) Jahresbericht 1859 p. 145.

2) Zu Freiberg wendet man an Monosulfuret des Eisens reiche Leche zur Schwefelwasserstoffentwicklung an, zu Oker (Jahresbericht 1867 p. 275) einen 2 Proc. Kupfer enthaltenden Stein, welcher beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure als Schwefelkupfer zurückbleibt, das noch nutzbar gemacht werden kann.

3) Jahresbericht 1862 p. 127.

4) Jahresbericht 1855 p. 52.

5) Jahresbericht 1859 p. 145.

welches man nach Buchner in die Schwefelsäure einleitet, das Arsen entfernen. Es bildet sich nämlich hierbei Arsenchlorür (Arsenterchlorid, $AsCl_3$), welches (nach Pierre) bei einer Temperatur von 134° C. siedet und daher durch Erhitzen leicht von der bei 325—330° C. siedenden Schwefelsäure befreit werden kann. Ist das Arsen als Arsensäure vorhanden, so muss vorher letztere zu arseniger Säure reducirt werden; dies geschieht nach Kupferschläger[1]) (in Lüttich) durch Einleiten von schwefliger Säure, nach Buchner durch Erhitzen der Schwefelsäure mit etwas Holzkohle, wo ebenfalls (neben Kohlenoxyd oder Kohlensäure) schweflige Säure sich bildet. Die arsenige Säure wird dann entweder mit Schwefelwasserstoffgas oder mit salzsaurem Gase entfernt[2]).

Die in der Schwefelsäure vorhandenen Blei- und Thalliumverbindungen werden bei der Reinigung der Säure mittelst Schwefelwasserstoff als unlösliche Sulfurete mit abgeschieden. Eisen findet sich namentlich in Form von Eisenoxydsulfat in der aus Pyriten erhaltenen Schwefelsäure, doch nur in kleiner Menge. Nach den Versuchen von Scheurer-Kestner[3]) lösen sich in englischer Schwefelsäure nur einige Promille dieser Salze auf.

§. 221.

Concentration der Schwefelsäure.

Wenn man Kammersäure erhitzt, so beginnt sie bei 130—135° C. zu sieden, der Siedepunkt steigt aber fortwährend, bis endlich bei 338° ein constanter Siedepunkt erreicht ist. Diese letztere Säure nun ist es, welche man beim Einkochen der Kammersäure stets erhält. Sie ist eine Säure von 98 Proc. Hydrat (SO_3, HO), welche beim Eindampfen bei gewöhnlichem Luftdruck kein Wasser mehr abgiebt. Nach den Untersuchungen von Marignac[4]) enthält sie auf 1 Molekül SO_3 etwa $1^1/_{12}$ Molekül Wasser.

Man concentrirt die Kammersäure durch Austreiben des Wassers durch Erhitzen. Dieser Concentrationsprocess zerfällt in zwei Phasen, nämlich

α) Concentration der Kammersäure in offenen Bleipfannen bis zu 60—62° B. (= 140—146° Tw. = 1,70 spec. Gewicht);

1) Jahresbericht 1865 p. 232.

2) Nach dem Vorschlage von J. Löwe (Liebig's Jahresbericht 1853 p. 324) soll man durch Eintragen von gepulvertem Kochsalz in die erhitzte Schwefelsäure alles Arsen in Form von Chlorarsen verflüchtigen können.

3) Monit. scientif. 1863 p. 401.

4) Ann. der Chemie u. Pharm. LXXXVIII p. 228; Journ. f. prakt. Chemie LXI p. 45; Liebig's Jahresbericht 1853 p. 325.

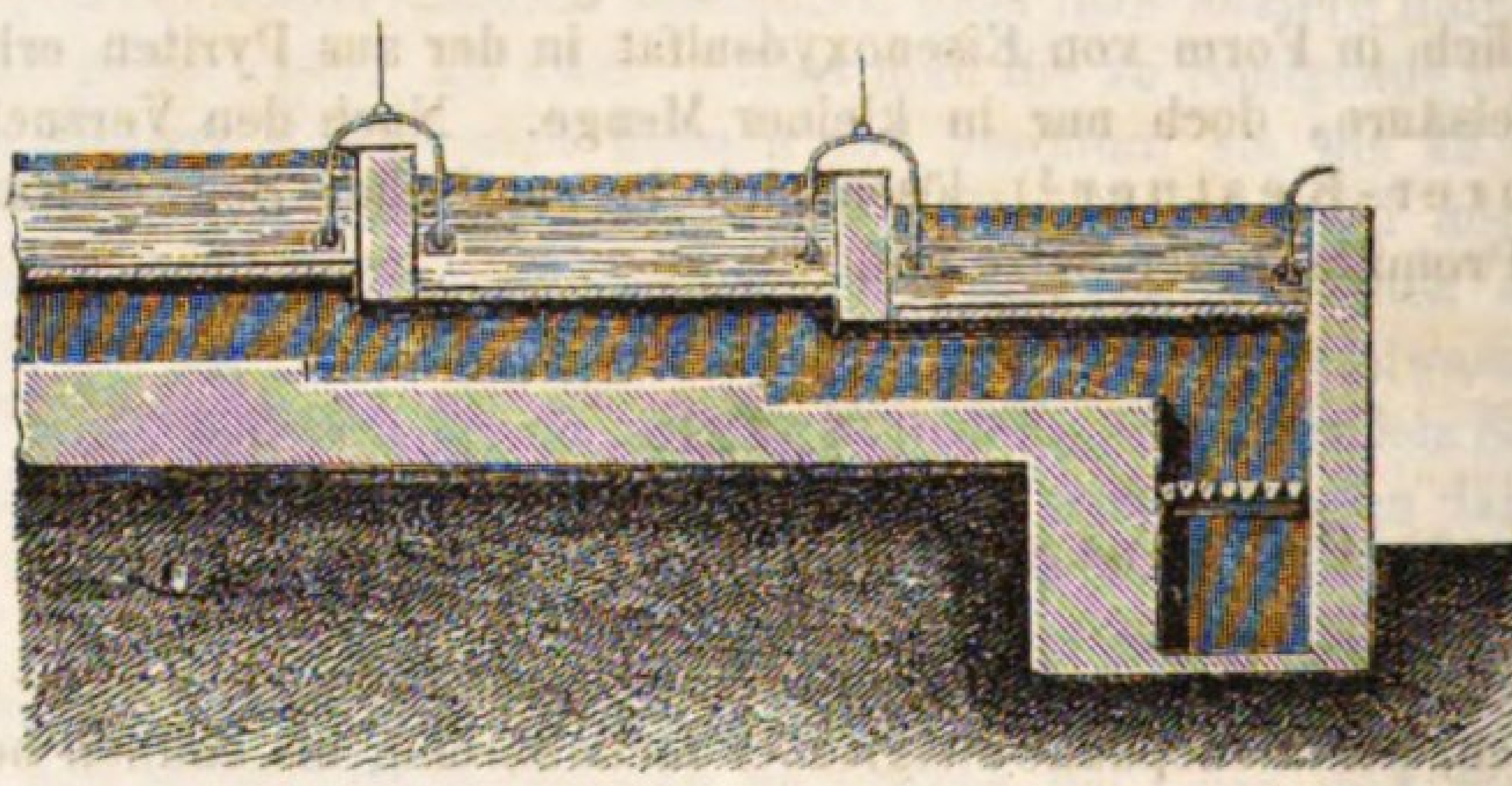
β) Vollendung der Concentration in Gefässen aus Platin oder Glas bis zu 66° B. (= 168° Tw. = 1,84 spec. Gewicht).

α) Concentration der Kammersäure in Bleipfannen. Schwefelsäure (Kammersäure) greift beim Erhitzen in Bleigefässen das Blei erst dann an, sobald die Concentration eine Grädigkeit von 63° B. überschritten hat, woraus hervorgeht, dass die Verstärkung der Kammersäure in Bleigefässen nur bis auf 60—62° B. getrieben werden kann.

Die Bleipfannen sind gewöhnlich mit unterschlägiger Feuerung versehen, doch giebt es auch deren mit oberschlägigem Feuer.

Eine Pfanne der ersten Art ist durch Fig. 114 versinnlicht. In der Regel sind mehrere Pfannen staffelförmig angeordnet, so dass jede folgende Pfanne von 40—50 Centim. Tiefe 3—7 Centim. tiefer steht als die vorhergehende. Ueber der Wand, welche je zwei Pfannen trennt,

Fig. 114.



hängt man kleine Heber auf, deren Schenkel in daran befestigten kleinen cylindrischen Gefässen stehen. Die Heber sind stets gefüllt. Senkt man sie über die Scheidewand in die Flüssigkeit, so läuft die Schwefelsäure aus der einen Pfanne in die zunächst tieferstehende. Die Grädigkeit nimmt in den einzelnen Pfannen progressiv zu. Sind vier Pfannen vorhanden, so wird

in der obersten	Pfanne eine Grädigkeit erreicht von etwa	53—54° B.
„ „ darauf folgenden	„ „ „ „ „ „	55—56° „
„ „ dritten	„ „ „ „ „ „	57—58° „
„ „ vierten	„ „ „ „ „ „	59—60° „

Aus der letzten Bleipfanne geht die Schwefelsäure sofort in die Concentrationsgefässe aus Platin oder Glas, um dort auf 66° B. gebracht zu werden. Damit die 1,5 Centim. starken Bleiplatten nicht schmelzen, ruhen die Pfannen auf Eisenplatten.

Bei Pfannen der zweiten Art streichen die Feuergase über die Säure hin, die sich in einer Bleipfanne in der Sohle des Herdes eines Flammenofens befindet. Die hierbei eintretende Schwärzung der Säure

ist nicht nachtheilig, wenn z. B. die Schwefelsäure zur Sodafabrikation dienen soll. In der (unter Hasenclever's Oberleitung stehenden) Rhenania bei Aachen bedient man sich zur Verstärkung der Kammersäure eines Flammenofens mit einer Bleipfanne, welche 1,85 Meter lang, 1,25 Meter breit und 0,26 Meter hoch ist und von der gemauerten Feuerbrücke um 15 Centim. überragt wird. Die Kammersäure strömt seitlich in solcher Höhe in die Pfanne ein, wie hoch dieselbe in der Pfanne stehen soll. Am Boden befindet sich ein Bleiheber zum Abziehen der concentrirten Säure. Die durch Abgabe von Wasser an der Oberfläche entstandene concentrirte Säure sinkt zu Boden und fliesst durch den Heber ab. Die durch die Feuergase der Säure zugeführten Unreinigkeiten schwimmen auf der Oberfläche.

§. 222.

β) Vollendung der Concentration der Schwefelsäure. Die in den Bleipfannen erhaltene Säure von 60° B. (Pfannensäure) ist für die meisten Anwendungen (z. B. für die Fabrikation der Soda, die Stearinsäuregewinnung mittelst Schwefelsäureverseifung, die Fabrikation von aufgeschlossenen Phosphaten, von Salpetersäure etc.) concentrirt genug, ja bedarf selbst in vielen Fällen noch einer namhaften Verdünnung. Soll aber die Säure verschickt werden und will man nicht grössere Mengen von Wasser transportiren, oder bedarf man einer concentrirteren Säure, wie z. B. zum Auflösen von Indig, zur Darstellung von Nitrobenzol der Anilinfabriken, von Nitroglycerin und Pyroxylin, zur Raffination von Rüböl, Paraffin, Petroleum und Solaröl, zur Affinirung von goldhaltiger Silberlegirung u. s. w., so muss die Säure weiter concentrirt und auf eine Stärke von 66° B. (= 1,847 spec. Gewicht) gebracht werden. Es sei hierbei bemerkt, dass die in den meisten Schwefelsäurefabriken üblichen Baumé'schen Aräometer empirisch construirt sind und mit dem rationell construirten Instrumente nicht übereinstimmen. Die Skala wird nämlich hergestellt, indem man den Punkt, bis zu welchem das Instrument in gewöhnlicher (!) englischer Schwefelsäure einsinkt, mit 66° bezeichnet und den Abstand zwischen diesem Punkt und dem Wasserpunkt in 66 Theile theilt und die Theilung über 66° hinaus fortsetzt. Mehrere Schwefelsäuren, die an dem empirischen Instrumente 66° B. zeigten, hatten ein spec. Gewicht von 1,80 und 1,81, mithin hatten diese Säuren nur eine Stärke von 64—65° B. Die von einigen Fabriken als Säure von 67° B. verschickte Schwefelsäure hat eine Dichte von 1,842 und entspricht somit nur einer Säure von 65,7° B.!

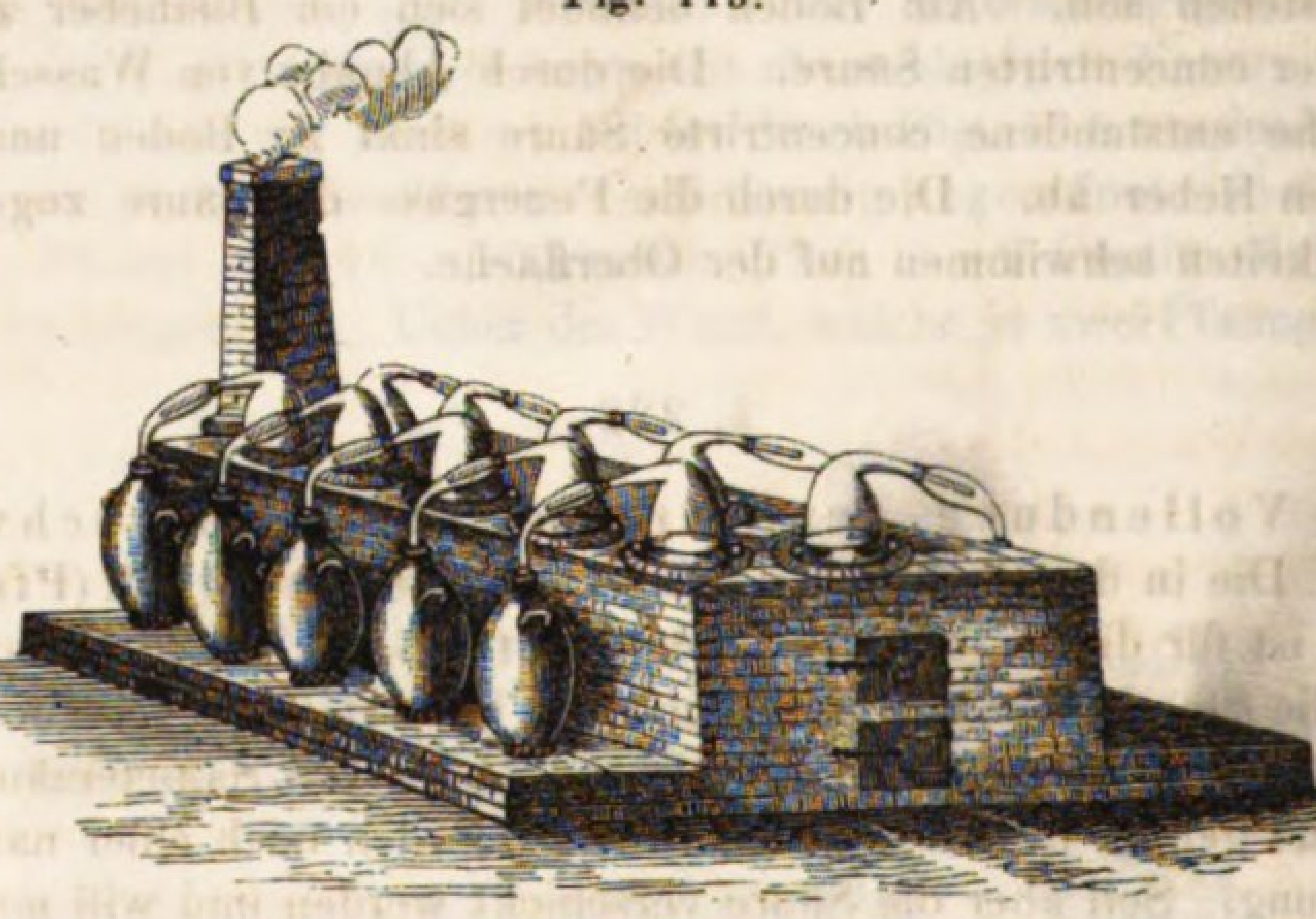
Wie oben bemerkt, concentrirt man die in den Bleipfannen bis auf 60° verstärkte Säure in Glas oder in Platin.

Die Concentration in Glasgefässen ist gegenwärtig überaus verbreitet. In England werden mehr als 70 Proc. aller Schwefelsäure

in Glas verstärkt, dessen Ankauf und Unterhaltung kaum die Hälfte beträgt (nach Deville und Debray[1])) von den jährlichen Zinsen, welche ein Platinapparat erfordert.

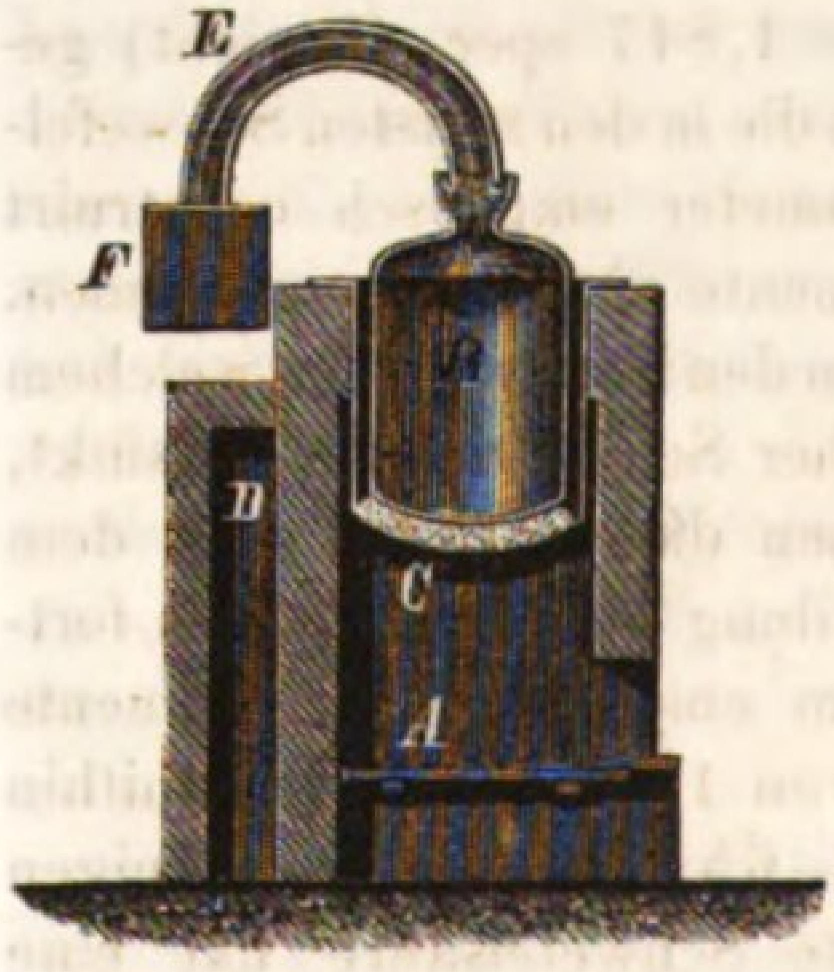
Früher wendete man hierzu Glasretorten von der gewöhnlichen Form an, welche in der Zahl von 10 in Sandbädern in einem Galeerenofen liegen (Fig. 115). Diese Retorten sind mit Allongen versehen,

Fig. 115.



welche in steinzeugene Ballons münden, um die sich entwickelnden Dämpfe zu condensiren. Gegenwärtig giebt man den Glasgefässen eine andere Gestalt. In der Fabrik von Chance u. Comp. in Oldbury bei Birmingham haben sie die in Fig. 116 dargestellte Form[2]). *B* ist das Glasgefäss von 85 Centim. Höhe und 45 Centim. Weite. Es fasst 136 Liter und giebt bei jeder Operation 87 Liter (= 160 Kilogr.) concentrirte Schwefelsäure. *A* ist der Feuerraum und *C* das eiserne Sandbad, welches nur auf dem Boden Sand trägt. Die Gase entweichen durch *D* in den Schornstein. *E* ist ein gebogenes Glasrohr, welches mit dem Bleigefäss *C* in Verbindung steht, in welchem das abdestillirte Wasser sich condensirt. Nach beendigter Verstärkung werden die Röhren *E* abgenommen und die Säure mit einem gläsernen Heber entfernt, ohne die Glasgefässe aus ihrer Lage zu bringen. Von etwas verschiedener

Fig. 116.



1) Jahresbericht 1862 p. 91.
2) Jahresbericht 1864 p. 158.

Form sind die zur Concentration der Schwefelsäure dienenden Glasballons von der Firma Stone, Fawdry and Stone, *Union Glass-Works* in Birmingham [1]), welche solche Gefässe an viele Schwefelsäurefabrikanten in England, Schottland, Wales, Paris, Christiania und Canada liefert. Während der Arbeit ist der obere Theil der Glasgefässe durch Stulpen aus Steinzeug oder Schwarzblech gegen Abkühlung und Zugluft geschützt.

Die Concentration der Schwefelsäure in Platin ist an vielen Orten gebräuchlich. Die Platingeräthe liefern 1) Johnson, Matthey u. Comp. in London (Hatton-Garden), die nach dem Schmelzverfahren von Deville (vergl. Bd. I p. 180) arbeiten und mit Platin löthen; 2) Gebr. P. und A. Chapuis in Paris; 3) Desmoutis und Quennessen in Paris; 4) Godart und Labordenave in Paris. Die Preise der Londoner Fabrik sind für einen Kessel zur täglichen Concentration von 8 Tonnen (160 Ctr.) Schwefelsäure: 62,500 Frcs., für einen Kessel für 5 Tonnen (100 Ctr.): 41,000 Frcs. [2])

Gegen concentrirte Schwefelsäure erweist sich das Platin keineswegs als eine chemisch-beständige Substanz, was folgende von Scheurer-Kestner in Thann (Vogesen) [3]) mitgetheilte Thatsachen beweisen. In einem Apparate, der täglich gegen 80 Ctr. Schwefelsäure lieferte, beobachtete man, dass je 20 Ctr. Schwefelsäure 2 Grm. Platin lösten. Enthielt die Schwefelsäure namhafte Mengen salpetriger Säure, so lösten sich 4—5 Grm. Eine Legirung von Platin mit Iridium wurde weit weniger angegriffen.

§. 223.

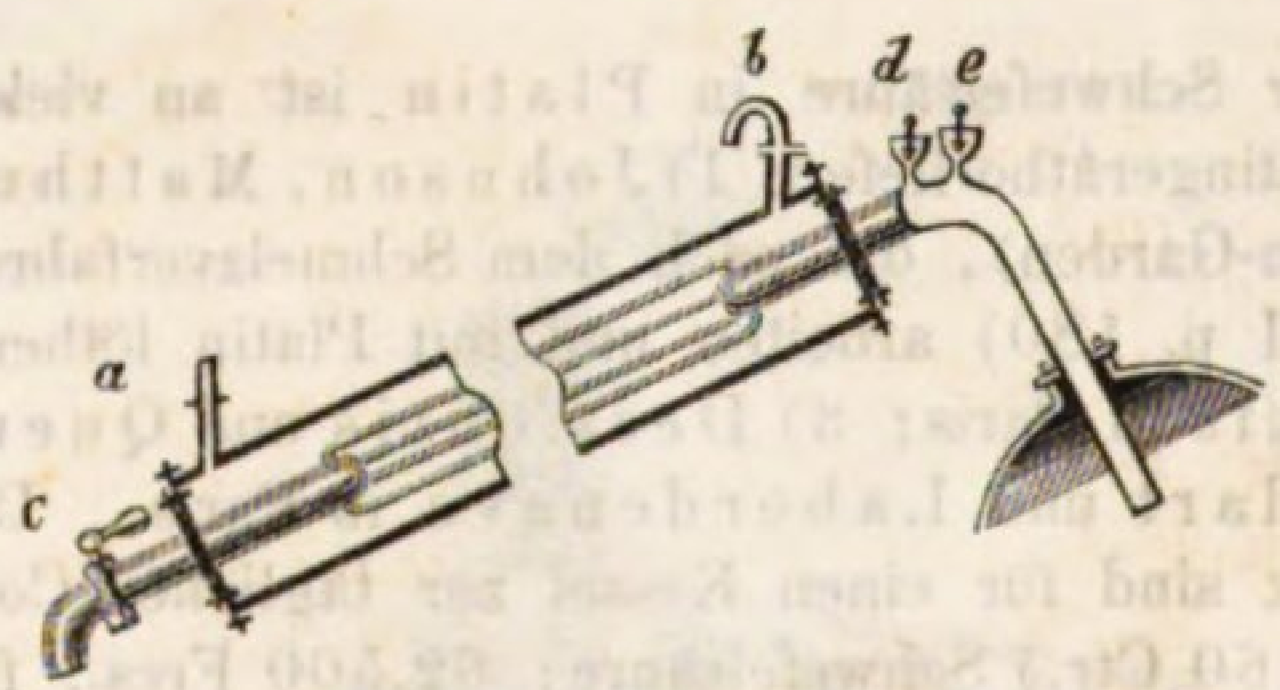
Der Betrieb der Concentration der Schwefelsäure ist entweder ein periodischer oder ein continuirlicher, je nachdem man den Kessel nach beendigter Concentration entleert und von Neuem füllt, oder die Säure in einem dünnen Strahl constant zu- und abfliessen lässt.

Die Platinapparate haben entweder einen Platin- oder einen Bleihut. Wir geben im Folgenden von beiden Modifikationen eine Beschreibung. Die bei der Verstärkung überdestillirte Säure von 15 bis 20° B. wird entweder in die Bleipfannen zurückgegeben oder für sich zur Herstellung einer reineren Säure concentrirt oder endlich direct verwendet. Die Abkühlung der in dem Platinapparat concentrirten Schwefelsäure sucht man auf verschiedene Weise zu erzielen, so namentlich durch Anwendung des Bréant'schen Hebers (Fig. 117). Derselbe ist von Platin. Sein ausserhalb des Kessels befindlicher Schenkel ist ungefähr

1) Hirzel u. Gretschel, Jahrbuch der Erfindungen Bd. III p. 305.
2) Jahresbericht 1867 p. 153.
3) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 16 (oder Monit. scientif. 1863 p. 410).

15 Fuss lang und mit einer 5 Zoll weiten kupfernen Röhre von 12 Fuss Länge versehen, welche bei *a* aus *M* mit kaltem Wasser gefüllt wird, während das erwärmte Wasser bei *b* abfliesst. Zur Vermehrung der Oberfläche des Hebers theilt sich das Hauptrohr in vier enge Röhren.

Fig. 117.



Man füllt den Heber, indem man den Hahn bei *c* schliesst, dann bei dem Kugelventile *b* und dem bei *e* Schwefelsäure eingiesst; darauf giesst man zum luftdichten Verschluss in die Kugelventile etwas Schwefelsäure und öffnet den Hahn bei *c*, worauf die Schwefelsäure abfliesst. Müsste man mit dem Abziehen der Säure warten, bis dieselbe sich in dem Kessel abgekühlt hätte, so würde man Zeit verlieren und der Kessel nicht in einem seinem hohen Preise entsprechenden Verhältnisse benutzt werden können. Die Säure tritt siedend heiss in den kürzeren Schenkel des Hebers, der in dem Kühlapparate *K* liegt, kühlt sich aber, während sie durch den längeren Schenkel fliesst, ab und gelangt ziemlich erkaltet in die zur Versendung dienenden Ballons.

Die Einrichtung eines Platinapparates mit Platinhelm ergiebt sich aus den Zeichnungen Fig. 118, 119, 120 und 121. *A* ist der Kessel oder die Blase, *B* der Heber, welcher mit Amianthverdichtung aufgeschraubt ist. Das Platinrohr *d* verbindet den Helm mit einem in Wasser liegenden Kühlrohr aus Blei. *i* ist ein S-förmig gebogenes Platinrohr mit Trichter, welches auch zuweilen die Gestalt wie Fig. 118 zeigt. Die Pfannensäure strömt aus der Pfanne *a* (Fig. 119) mittelst einer höchst einfachen Vorrichtung in den Platinkessel. *g* ist ein cylinderförmiges Gefäss aus Blei und mit einer Abflussröhre *h* versehen, *m* ist ein ähnlicher Bleicylinder, hat aber an der Seite einen Einschnitt, so dass die Röhre *h* sich darin auf- und abbewegen kann, wenn der Cylinder *g* in die Höhe gezogen oder herabgelassen wird. Ein gefüllter Bleiheber verbindet *a* mit *g*. Wird nun der Cylinder *g* so weit nach oben gezogen, wie es in Fig. 119 durch die punktirten Linien angegeben ist, so fliesst der Heber nicht mehr, wird er dagegen herabgelassen, so fliesst die Pfannensäure durch den Trichter *i* in den Kessel *A*. Einfacher noch ist die durch Fig. 120 versinnlichte Einrichtung. Ein Heber *m* taucht einerseits in die Pfanne *P*, andererseits in das Schnabelgefäss *n*. Je nachdem nun der an der Kette hängende kleine Cylinder *d* gehoben oder gesenkt wird, verändert man das ausfliessende Quantum oder hemmt den Ausfluss gänzlich.

Fig. 121 zeigt den Apparat im Durchschnitte rechtwinklig zu Fig. 119. In dem Platinkessel *A* befindet sich ein durchlöchertes Platinrohr *o*, in welchem ein Schwimmer aus Glas sich befindet, der das

Fig. 118.

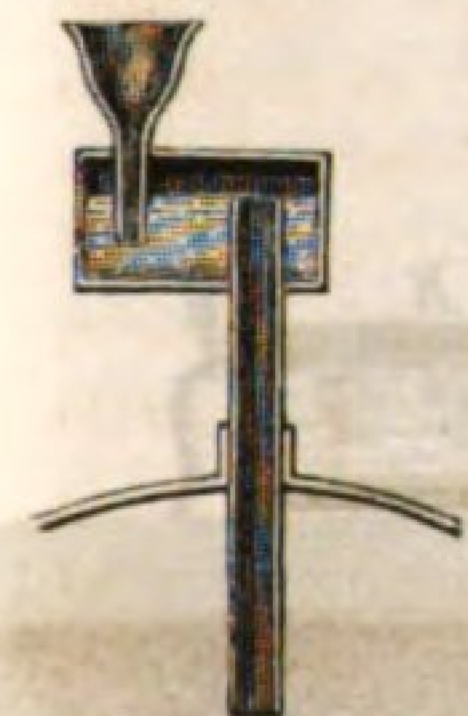
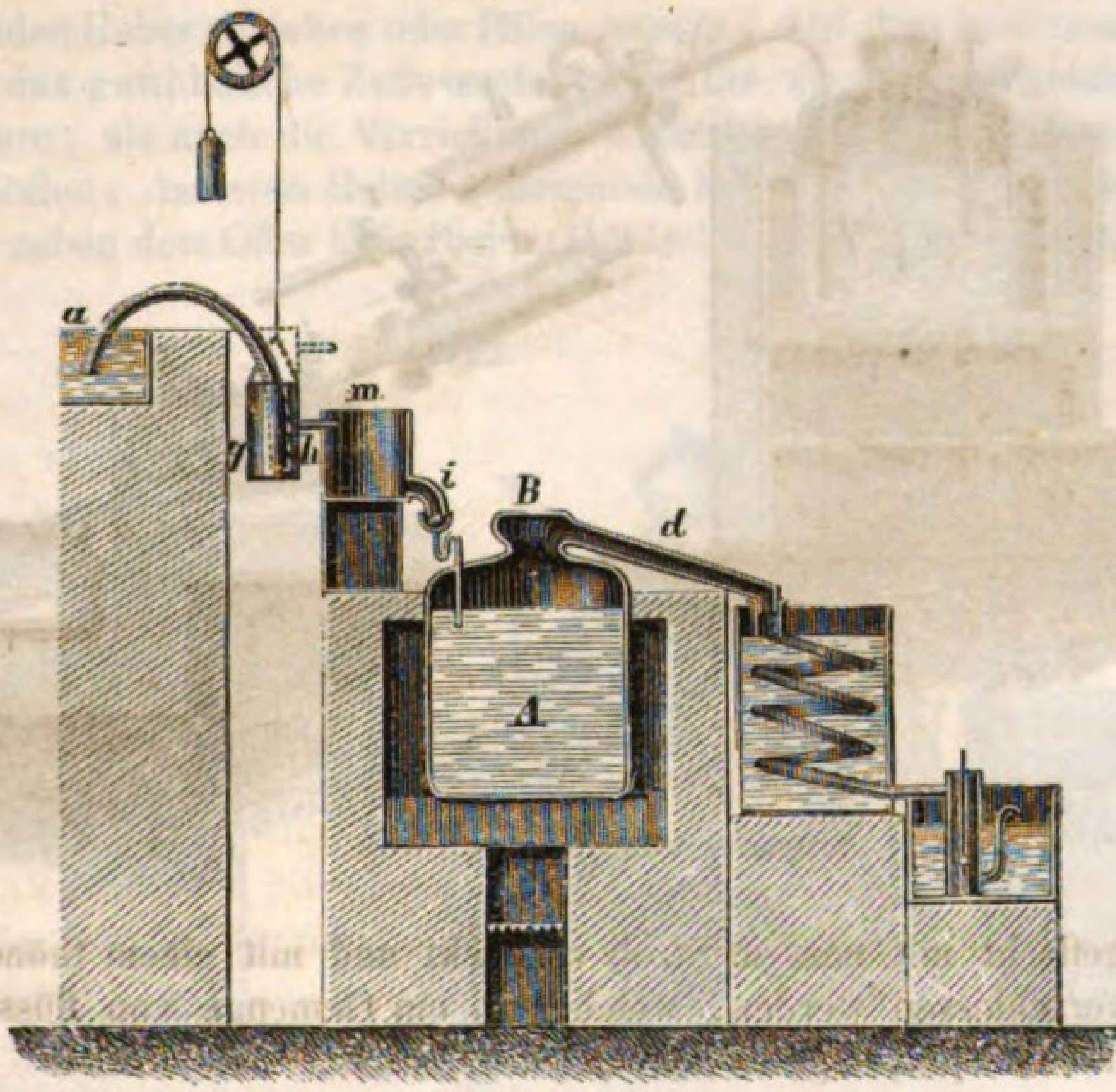
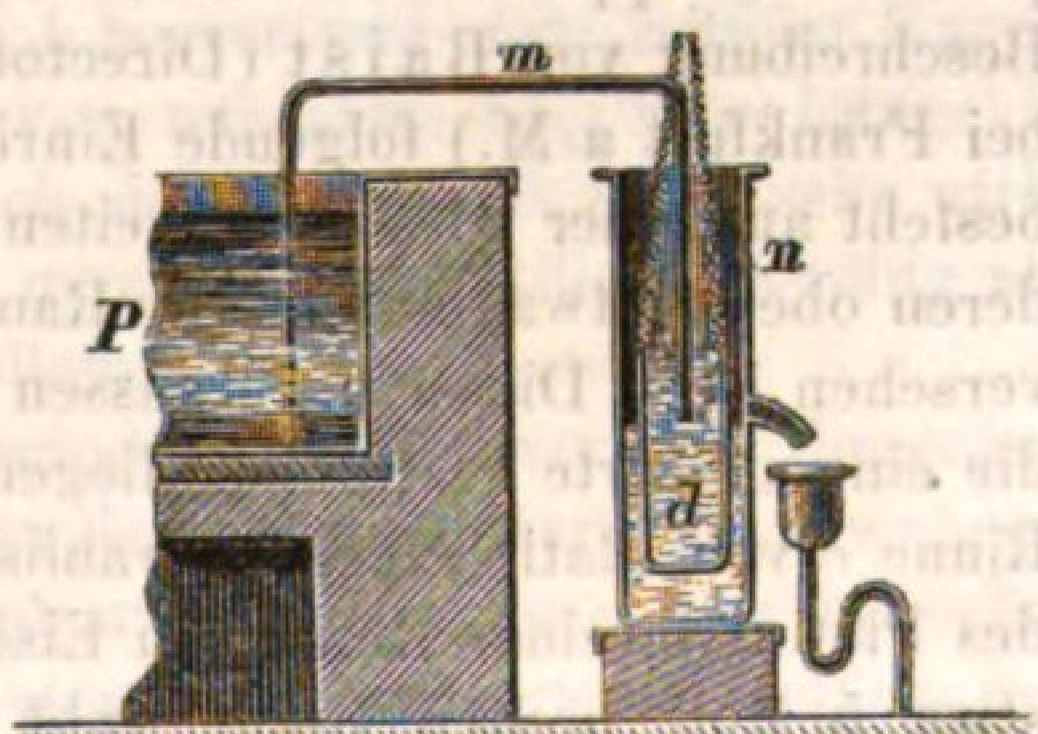


Fig. 119.



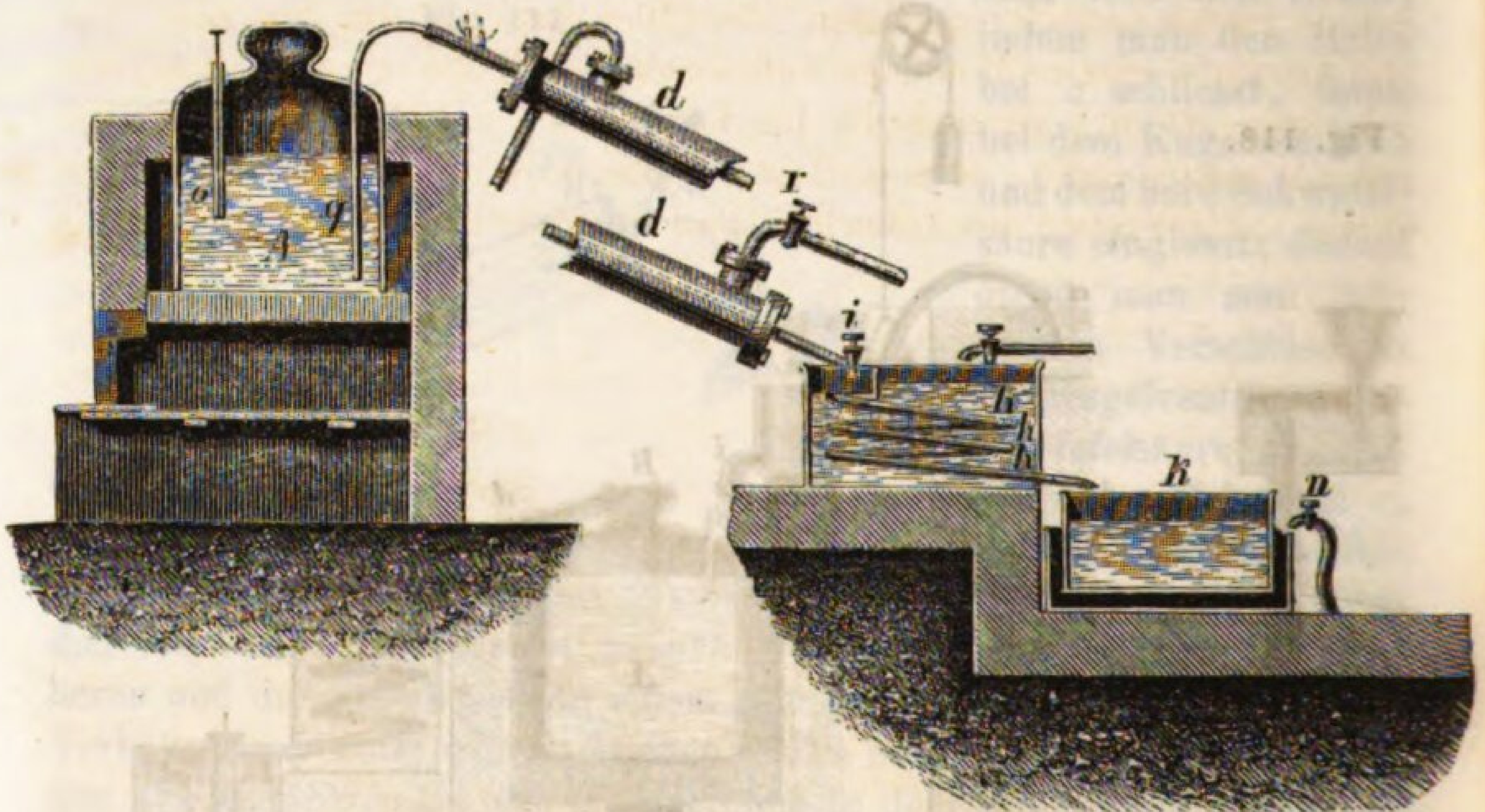
Niveau der Säure in dem Kessel anzeigt. *d* ist ein Platinheber, dessen langer Schenkel in einer mit kaltem Wasser gespeisten weiten eisernen Röhre liegt. Der Heber, welcher gewöhnlich ein Bréant'scher ist, endigt in einem Platinhahn *i*. Der Platinkessel steht auf einer Scheibe von feuerfestem Thon, in der Löcher sich befinden, durch welche die Flamme dringt und die Retorte umspielt. Die Dichte der durch das Helmrohr *d* (Fig. 119) abdestillirenden Säure (Tropfsäure) bildet ein Kennzeichen für den Gang der Arbeit. In den Fabriken zu Oker am Harze giebt eine Stärke der Tropfsäure von 20° B. an, dass Schwefelsäure in dem Platinkessel 66grädig geworden und zum Ablassen fertig sei. Sie strömt dann zur Abkühlung durch den Kühlapparat *d* und das Kühlrohr *h* in das Bleigefäss *k*, welches mit kaltem Wasser,

Fig. 120.



das aus *n* zuströmt, umgeben ist. Die genügend abgekühlte Säure fliesst in die bekannten, etwa 1 metrischen Centner fassenden grossen Ballons (von 8—9 Kilogr. Gewicht), welche in Körben aus Weiden-

Fig. 121.



geflecht mit nassem Stroh verpackt und mit einem thönernen Pfropfen verschlossen werden, welcher in ein Gemenge von flüssigem Schwefel mit Glaspulver getaucht wurde.

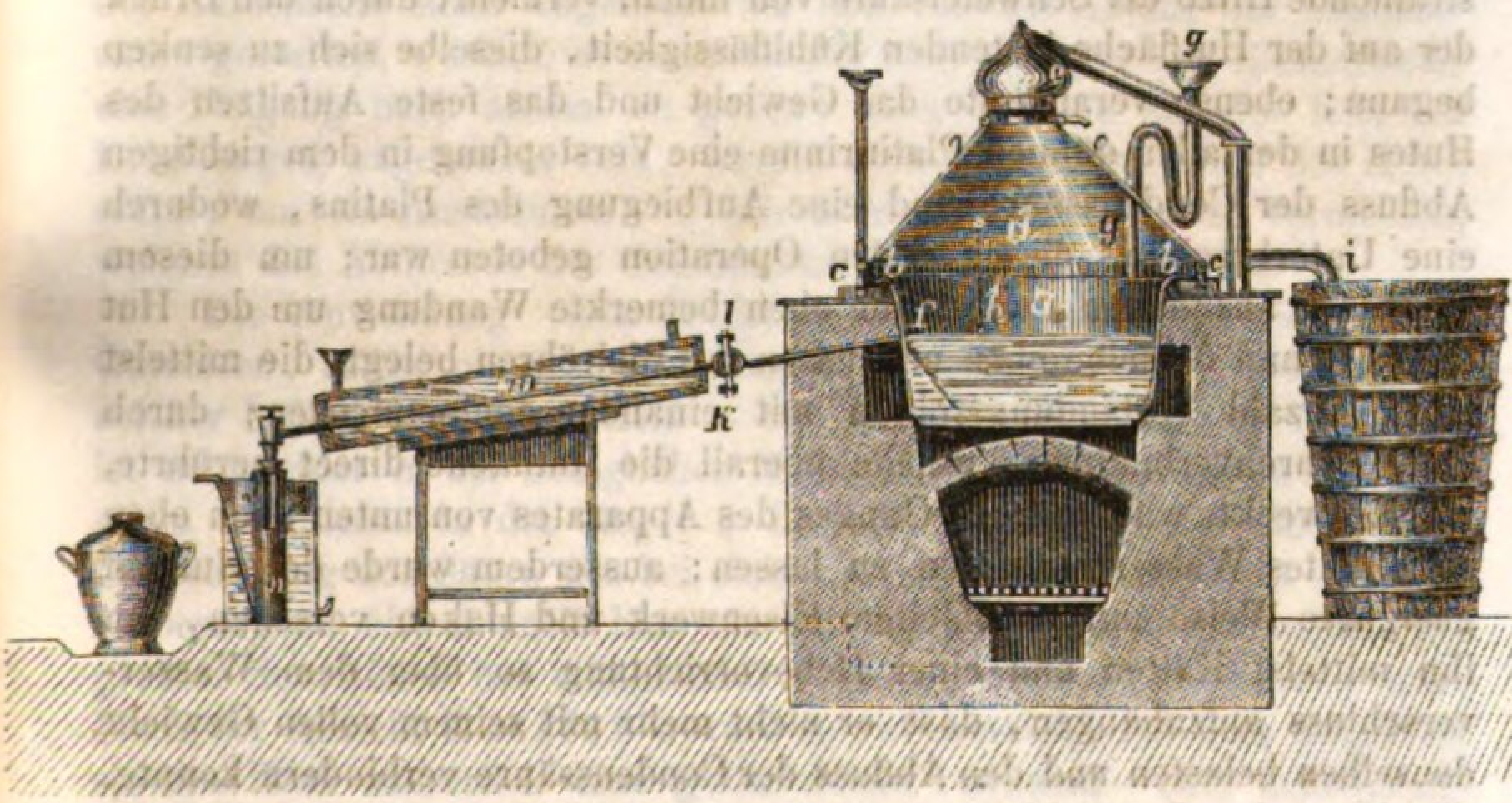
§. 224.

Seit dem Jahre 1864 wendet man zur Concentration der Schwefelsäure zuweilen Platinapparate mit Bleihut an. Der (in England patentirte) Apparat von Johnson, Matthey u. Comp. hat nach der Beschreibung von Baist (Director der chemischen Fabrik zu Griesheim bei Frankfurt a/M.) folgende Einrichtung[1]). Der Apparat (Fig. 122) besteht aus einer $2^1/_2$ Fuss weiten und $1^1/_2$ Fuss hohen Platinblase *a*, deren oberer etwas erweiterter Rand mit einer $1^1/_2$zölligen Umbiegung *b* versehen ist. Dieser nach aussen gebogene Rand bildet mit einer um die eingemauerte Platinblase liegenden und auf der Ofenmauer ruhenden Rinne *c* von Platin einen hydraulischen Verschluss, welcher zum Schutze des Platins in einer Rinne von Eisen oder Blei eingepasst ist; in dieser etwa 5 Zoll breiten Rinne ruht zugleich der kegelförmige Hut von starkem Blei *d*, welcher die Platinschale mithin gleich einem Deckel verschliesst und auf dessen oberem Theil ein niederer Helm *e* mit

1) Jahresbericht 1865 p. 227.

stark abneigendem Rohre, beide ebenfalls von Blei, dicht verbunden oder verlöthet ist. Der Heber zum Abfliessen der concentrirten Säure ist an der Seite der Schale im Niveau des bestimmten Säurestandes bei *f* angebracht, so dass, wenn die Säure in der Schale dieses Niveau übersteigt, sie von selbst abläuft, ohne dass man den bis zum Boden der Schale reichenden Heber anziehen oder füllen müsste. Auf dem bleiernen Hut ist sowol das gewöhnliche Zuflussrohr *g* für die zu concentrirende 60grädige Säure, als auch die Vorrichtung *h* zur Sondirung des Säurestandes eingelöthet; das vom Helme abneigende Rohr ist auf geeignete Weise mit der neben dem Ofen befindlichen Kühlschlange *i* in Verbindung

Fig. 122.



gesetzt, um die oben entweichenden Dämpfe der Condensation zuzuführen. Der oben erwähnte Heber zum Abfliessen der fertigen Säure ragt an der Seite des Kesselofens bei *k* hervor und steht mittelst Kugelgelenk *l* mit dem Röhrenkühler *m* von nur etwa $4\frac{1}{2}$ Fuss Länge in Verbindung, aus welchem schliesslich die Säure noch einen sehr wirksamen Topfkühler *n* passirt, der es möglich macht, die fast völlig abgekühlte Säure unmittelbar in die Ballons laufen zu lassen.

Um den bleiernen Hut kühl zu erhalten und ihn vor dem Einsenken in Folge der grossen Hitze der kochenden Schwefelsäure zu bewahren, ist er mit einer cylindrischen Wandung umgeben, wodurch der Hut selbst eine Art Abdampfpfanne bildete, die, stets mit Kammersäure gefüllt, den doppelten Zweck der Kühlung und der Abdampfung erzielen soll.

Wie sich schon aus der Beschreibung des Apparates entnehmen lässt, bezweckt die Construktion desselben: 1) Verminderung der Kosten für einen Concentrirkessel von gleichen oder grösseren Dimen-

sionen[1]; 2) Förderung der Concentration, indem sich der grösste Theil des Wassergehaltes schon am Hute condensirt und an seiner steilen innern Fläche nach dem Wasserverschluss abgeleitet wird; 3) dass die Platinschale zum Zwecke des Reinigens und etwaigen Ausbesserns durch Wegnehmen des Hutes leichter zugänglich ist.

Was nun die Ergebnisse der in Griesheim mit dem Apparate angestellten Versuche betrifft, so erreichte derselbe bei einem Steinkohlenverbrauch von 10 Pfd. per Centner die Produktion von 48—50 Ctr. Säure in 24 Stunden, oder eben so viel als eine gleich grosse Platinblase; die Säure war 66° B. stark und von untadelhafter Qualität. Allein schon nach 14 Tagen zeigten sich Umstände an dem bleiernen Hute, welche eine Aenderung desselben erforderlich machten, indem durch die strahlende Hitze der Schwefelsäure von innen, vermehrt durch den Druck der auf der Hutfläche lastenden Kühlflüssigkeit, dieselbe sich zu senken begann; ebenso veranlasste das Gewicht und das feste Aufsitzen des Hutes in der allzu dünnen Platinrinne eine Verstopfung in dem richtigen Abfluss der Condenssäure und eine Aufbiegung des Platins, wodurch eine Unterbrechung dieser ersten Operation geboten war; um diesem Umstande abzuhelfen, wurde die oben bemerkte Wandung um den Hut beseitigt und derselbe oben und unten mit Bleiröhren belegt, die mittelst einer Anzahl Verbindungsröhren mit einander communicirten; durch diese Röhrenverbindung, welche überall die Hutfläche direct berührte, war bezweckt, während des Ganges des Apparates von unten nach oben stets kaltes Wasser circuliren zu lassen; ausserdem wurde der Hut auf geeignete Weise mit überbleitem Eisenwerk und Haken versehen, um ihn mittelst Ketten und einer Hebevorrichtung so über dem Wasserverschluss aufzuhängen, dass er nicht mehr mit seinem vollen Gewicht denselben belasten und den Abfluss der Condenssäure verhindern konnte. Ein Versuch, die Kühlung der äusseren Hutfläche ganz wegzulassen, ergab kein günstiges Resultat, indem bei einer stattgefundenen wie immerhin möglichen Ueberhitzung der Schwefelsäure das Blei stark angegriffen wurde, ein Umstand, der allerdings eine baldige und vielleicht plötzliche Zerstörung des Hutes veranlassen könnte, jedoch haben alle späteren Untersuchungen, nachdem der Hut mit der oben beschriebenen Kühlvorrichtung versehen worden, ergeben, dass nur ein geringes Angreifen des Bleies durch die Säure stattgefunden hat. Nachdem so der Apparat längere Zeit unausgesetzt und mit besserem Erfolg im Gange erhalten wurde, musste leider die Fortsetzung des Versuches damit eingestellt werden, indem sowol der obere umgebogene Rand der

1) Der in Griesheim aufgestellt gewesene Apparat für eine Produktion von circa 50 Centner Säure kostete incl. Kühlheber, Kühltopf, Schwimmer und Zubehör, Fracht und Zoll eingerechnet, nur 9816 fl. s. W. Der bleierne Hut wurde in der Fabrik selbst angefertigt.

Platinschale als auch die Platinrinne, welche beide von Anfang zu niedrig und viel zu leicht gearbeitet waren, vollständig defekt geworden.

Es ist somit an der vortheilhaften Verwendbarkeit des Apparates nicht zu zweifeln; die ganze Schwierigkeit liegt hauptsächlich in einer geeigneten Construktion und Kühlung des bleiernen Hutes, um ihn vor dem Einsenken und dem Angriff, welchen eine überhitzte Säure veranlassen könnte, sicher zu bewahren; ebenso bedarf es einer Eisenverbindung auf dem Hute und einer sorgfältigen Aufhängevorrichtung, um ihn gleich wie an einem Krahnen bequem zu heben und zu senken, damit seine Belastung des Wasserverschlusses vermindert wird. Der letztere muss mit der nach der Platinschale gerichteten Seite hoch genug unter deren wenigstens $1^1/_2$zöllige Randumbiegung reichen und nach der Aussenseite einen ungehinderten und raschen Ablauf der Condenssäure gestatten, weshalb es zweckmässig sein möchte, der Rinnenfläche eine Neigung nach aussen zu geben; auch müssten auf der letzteren Erhöhungen angebracht sein, worauf sich der untere Rand des Hutes stützt, um ein Ansammeln von Sätzen hinter demselben zu vermeiden, welches das Abfliessen der Condenssäure nach aussen hindert.

Die Anwendung eines Bleihutes bei Säureconcentrirkesseln von Gusseisen, selbst ohne alle Kühlung, ist übrigens nichts Neues; ein solcher befand sich lange Zeit in der Scheideanstalt zu Frankfurt und ist noch einer in der königlichen Münze zu München stets im Betrieb; allein bei diesen in der Regel 3 Zoll dicken Kesseln ist eine solche Ueberhitzung der Säure wie bei einer dünnen Platinschale nicht so leicht zu besorgen, obwol auch hier ein zeitweiliges Senken und selbst Angreifen des Bleies bei mangelnder Kühlung nicht zu verkennen war. Nach der Ansicht Rössler's wäre es zweckmässig, auf dem möglichst spitzen Hute äusserlich eine geschlossene terrassen- oder schneckenförmige Wassercirculation von mässig starkem Blei aufzulöthen, durch welche während des Betriebes beständig kaltes Wasser von unten nach oben geleitet würde, so dass eine ununterbrochene directe Abkühlung der Hutfläche stattfände. Obwol eine bequeme und solide Aufhängevorrichtung stets nothwendig sein wird, möchte die angedeutete Kühlung doch völlig geeignet sein, den bleiernen Hut vor jedem Senken oder Angreifen durch die Säuredämpfe zu bewahren, abgesehen davon, dass auf diese Weise die Condensation dieser Dämpfe an der inneren Hutfläche eine weit vollständigere sein muss; auch möchte dann gewiss die den Wasserverschluss bildende Platinrinne gespart werden können; eine Rinne von starkem Blei wird genügen, weil sie, wie die darin sich sammelnde Condensflüssigkeit, durch die an der Basis des Hutes beginnende kalte Wassercirculation eine starke Abkühlung erfährt.

Die hier und dort warm empfohlene Anwendung von emaillirten gusseisernen Gefässen zur Concentration der Schwefelsäure hat sich nicht bewährt.

§. 225.

Obgleich die Verstärkung der Schwefelsäure durchgängig entweder in Glas- oder in Platingefässen geschieht, so sind beide Methoden doch von Schattenseiten nicht frei, erstere wegen des Bruches, letztere wegen der Zerstörbarkeit des Platins durch siedende Schwefelsäure, besonders bei Gegenwart von salpetriger Säure. Es darf daher nicht auffallen, dass das Streben der technischen Chemiker darauf gerichtet war, Glas und Platin für die Concentration der Schwefelsäure entbehrlich zu machen.

Unter den beachtenswertheren Vorschlägen in dieser Richtung stehen die von Fr. Kuhlmann[1]) oben an, welcher schon im Jahre 1844 die Anwendung des luftverdünnten Raumes empfohlen hat. Es ist jedoch weder diesen Vorschlägen, noch denen Keller's[2]), der gleichfalls Vacuumpfannen in die Schwefelsäurefabrikation einführen möchte, gelungen, sich Eingang in die Praxis zu verschaffen.

Dasselbe Schicksal hat zum Theil der Vorschlag Clough's[3]) gehabt, die Concentration der Schwefelsäure in Bleipfannen bis auf 66° zu treiben, die am Boden kalt gehalten werden. Der Apparat ist folgendermaassen eingerichtet. Ein grosses Reservoir aus Blei befindet sich in einem zweiten grösseren Reservoir aus Eisen; der Raum zwischen beiden ist mit kaltem Wasser angefüllt, das fortwährend kalt erhalten wird. Das Bleireservoir ist innen mit Backsteinen (die von der Schwefelsäure nicht angegriffen werden) überkleidet und oben mit einem Backsteingewölbe versehen, so dass das Reservoir gewissermaassen die Herdsohle eines Flammenofens bildet. Nachdem das Reservoir mit Schwefelsäure von 40° B. angefüllt worden ist, leitet man über die Flüssigkeit die Flamme eines Feuers, das in der Nähe des Reservoirs sich befindet. Man bewirkt auf diese Weise eine schnelle Abdampfung, ohne dass die Wände und der Boden des Bleireservoirs sich erhitzen. Die heisse Säure wird nämlich fast vollständig abgekühlt, ehe sie durch die Backsteine hindurch zum Blei gelangt, welches seinerseits durch das Wasser des Eisenreservoirs kalt erhalten wird. In das Gewölbe des Flammenofens eingemauert ist eine Bleipfanne, in welcher sich die schwache Kammersäure befindet und darin erwärmt und theilweise auch concentrirt wird, ehe man sie in das innere Reservoir fliessen lässt. — E. Kopp bemerkt, wie uns däucht mit Recht, dass man nach Clough's Concentrationsverfahren einen beträchtlichen Verlust an Schwefelsäure zu befürchten haben wird, da die Schwefelsäure, wenn sie fast das Maximum der Concentration erreicht hat und bis auf 300° erhitzt worden ist,

1) Compt. rend. 1844, 3 Juin.
2) Jahresbericht 1859 p. 139.
3) Jahresbericht 1860 p. 173.

reichliche Dämpfe ausgiebt, was von Storer[1]), der eine Schilderung dieses Apparates gegeben hat, nicht zugestanden wird. Wie es scheint, ist Godin's von mehreren Schwefelsäurefabriken adoptirtes Verfahren[2]) der Concentration der Schwefelsäure in Bleipfannen mit oberschlägigem Feuer auf Clough's Idee basirt.

Nach den Vorschlägen von v. Seckendorff[3]) concentrirt man die Schwefelsäure nicht durch Abdampfen, sondern durch Destillation aus gusseisernen Retorten mit flachem Boden, die mit so viel Bleisulfat, Sand oder Gyps gefüllt sind, dass die Säure damit einen Brei bildet. Die beim Erhitzen anfangs entweichenden schwachen Säuredämpfe werden durch ein Bleirohr der Kammer zugeführt, die später erscheinende concentrirte Säure von 66° B. aber für sich aufgefangen. Auf diese Weise wird eine reine und concentrirte Säure gewonnen und die eiserne Retorte nur wenig angegriffen, so dass bei continuirlichem Betriebe eine solche Retorte wol Jahre lang halten kann. Nach W. Gossage[4]) endlich soll die Verstärkung der Schwefelsäure durch einen Strom überhitzter Luft ausgeführt werden, welchen man durch einen mit Kieselsteinen angefüllten Bleithurm treibt, in welchem die zu concentrirende Säure von oben nach unten läuft. Leider wird zu viel Säure von den Wasserdämpfen mit fortgerissen. Ein ganz ähnlicher Apparat ist in jüngster Zeit von Cotelle construirt und empfohlen worden.

§. 226.

Sonstige Methoden der Schwefelsäuredarstellung.

Das gebräuchliche Verfahren der Schwefelsäurefabrikation mit Hülfe von Bleikammern ist von den meisten Technikern als das für den Grossbetrieb geeignete anerkannt und ausschliesslich in Gebrauch. Trotzdem hat man in neuerer Zeit vielfache Vorschläge gemacht, die Bleikammern zu beseitigen[5]). So schlägt Leyland vor, anstatt dieser Kammern aus Steinen construirte Kammern zu benutzen; die dazu verwendeten Steine sollen in ihrer Masse dem Steinzeuge ähnlich und im Innern möglichst verglast sein, weil sie in diesem Zustande der Säure am besten widerstehen. Als Cement zur Verbindung der Steine wird eine Mischung von Schwefel mit Kieselsand (Zeiodelit[6]))

1) Clough's immerhin beachtenswerther Apparat ist beschrieben in *Patent Office Report* (United States), 1856 III p. 166.

2) Jahresbericht 1866 p. 114.

3) Jahresbericht 1855 p. 56.

4) Patent No. 13,424. December 20, 1850 (A. W. Hofmann, Reports etc. 1863 p. 16 und Monit. scientif. 1863 p. 411).

5) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 8—17; Monit. scientif. 1863 p. 361—378; p. 401—412; Jahresbericht 1863 p. 200.

6) Jahresbericht 1860 p. 172; 1864 p. 616.

angewendet, welche bei ihrer Anwendung bis über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt wird. An solchen Theilen der Kammer, wo die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Schwefels steigen kann, wird dieser Cement nicht angewendet; solche Theile sind daher in der gewöhnlichen Weise aus Blei, Eisen oder Stein herzustellen. Zur Construktion der Schwefelsäurekammern können mit Anwendung desselben Cementes auch natürliche Steine, wie Granit, Sandstein und Basalt, benutzt werden, indem man denselben durch mechanische Bearbeitung (bei Granit und Sandstein) oder durch Schmelzen und Giessen in Formen (bei Basalt) die passende Form ertheilt. Es sollen sich auch aus Sand und Schwefel künstliche Steine behufs der Herstellung von Schwefelsäurekammern bilden lassen, etwa in dem Verhältnisse von 1 Theil Schwefel auf 3 Theile Sand. Alle diese Versuche, die Bleikammern zu beseitigen, mag man sich nun des Zeiodelits, der Schieferplatten, des Steinzeugs, des vulkanisirten Kautschuks oder anderer Materialien bedient haben, sind für die Praxis nie von Erfolg gewesen.

Andere Vorschläge beziehen sich auf die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure ohne Kammern überhaupt. Peregrine Philipps (1832) und später Fr. Kuhlmann (1858) suchen die Vereinigung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff der Luft dadurch zu bewirken, dass sie beide, in geeigneten Verhältnissen mit einander gemischt, mittelst einer Luftpumpe durch erhitzte Röhren treiben, welche aus Porcellan, Platin oder anderen Materialien, welche in der Hitze durch schwefelsaures Gas nicht angegriffen werden, verfertigt sein können. In diese Röhren wird Platindraht oder fein zertheiltes Platin gebracht. Nachdem dieselben bis zur starken Gelbglühhitze erhitzt worden sind, leitet man das Gasgemenge hindurch. Es bildet sich augenblicklich schwefelsaures Gas, welches schnell absorbirt wird, sobald es mit Wasser in Berührung kommt. Die vollständige Verdichtung des Schwefelsäuredampfes geschieht in kreisförmigen Kammern aus Sandstein, welche ungefähr 8 Fuss im Durchmesser haben und 30 Fuss hoch sind; sie sind inwendig mit Bleiblech überzogen und bis nahe an die obere Mündung mit Quarzstückchen angefüllt; die Quarzstücke sind mit einer siebförmig durchlöcherten Bleiplatte bedeckt, durch welche Wasser oder verdünnte Schwefelsäure fliesst. Durch diesen Apparat werden die Schwefelsäuredämpfe geleitet. Wenn die Flüssigkeit hinreichend gesäuert ist oder kein schwefelsaures Gas mehr verschluckt, zieht man sie durch einen im Boden der Kammer angebrachten Hahn ab und concentrirt sie auf gewöhnliche Weise. Kuhlmann hat übrigens gefunden, dass das Platin nach einiger Zeit seine Wirksamkeit verliert. A. E. Schmerfahl und J. A. Bouck[1]) liessen sich für den nämlichen Zweck den Asbest patentiren.

1) Jahresbericht 1856 p. 58.

Eine von Schneider (1848)[1]) erfundene Methode der Schwefelsäurefabrikation aus Rohschwefel, ohne Bleikammer und Salpetersäure, scheint darin zu bestehen, dass schweflige Säure, mit Luft und Wasserdämpfen gemengt, durch ein System von glühenden Steingutröhren geleitet wird, in denen sich „besonders präparirter Bimsstein" befindet. Es liegt nahe, unter der Präparation des Bimssteins eine Verplatinirung zu vermuthen, so dass das Schneider'sche Mittel eine Art wohlfeiler Platinschwamm wäre. Laming (1849)[2]) schlägt vor, den Bimsstein durch Auskochen mit Schwefelsäure, Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser, Versetzen mit 1 Proc. Braunstein und Ausglühen des Gemenges zu präpariren. Gautier (1853)[3]) machte den Vorschlag, zur Fabrikation von Schwefelsäure in einem Gemenge von Luft und schwefligsaurem Gase den elektrischen Lichtbogen zwischen Platinspitzen durch eine kräftige galvanische Batterie hervorzubringen.

Weit wichtiger, als die vorstehenden Vorschläge, sind die 1852 von Wöhler und Mahla[4]) veröffentlichten Versuche über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas. Ein getrocknetes Gemenge von 2 Volumen schwefliger Säure und 1 Volumen Sauerstoffgas oder auch atmosphärischer Luft wurde über in einem Glasrohr zum schwachen Glühen erhitztes Oxyd geleitet. Kupferoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd veranlassten sofort die Bildung dicker, weisser Nebel von Schwefelsäure. Besonders wirksam erwies sich ein durch Fällen bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd; unbegrenzte Mengen der Gase scheinen durch diese Oxyde zu Schwefelsäure vereinigt werden zu können. Zu Oker am Harze[5]) ist vorstehendes Verfahren versucht worden. Obgleich zwar Schwefelsäure sich bildete, stand doch der erforderliche Zeitaufwand zu der Menge der producirten Schwefelsäure in einem ungünstigen Verhältniss.

Hahner[6]) wendet ein vortreffliches Princip in der Schwefelsäuredarstellung an; er oxydirt nämlich die schweflige Säure bei Gegenwart von Wasserdämpfen durch Chlor:

Schweflige Säure SO_2	= 32	geben	Schwefelsäure SO_3, HO	= 49	
Wasserdämpfe 2 HO	= 18		Salzsäure ClH	= 36,5	
Chlor Cl	= 35,5				
	85,5			85,5	

1) Dingler's polyt. Journ. CIX p. 354; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1847/48 p. 1042.

2) Dingler's polyt. Journ. CXIII p. 128; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849 p. 641.

3) Compt. rend. XXXVII p. 177.

4) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXI p. 255; Journ. f. prakt. Chemie LVI p. 184; Pharm. Centralbl. 1852 p. 392; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1852 p. 339.

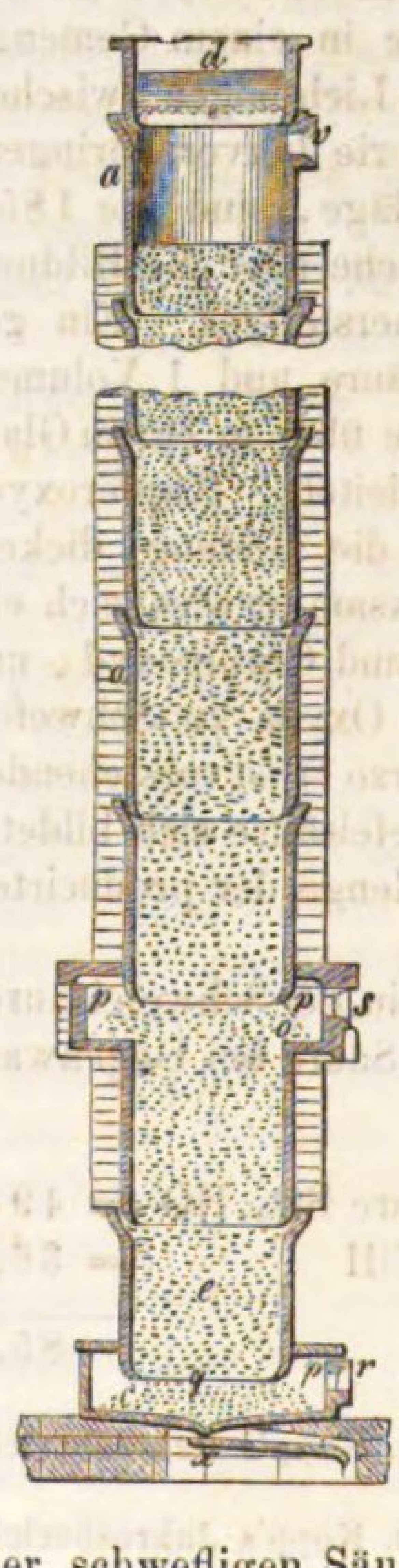
5) Jahresbericht 1859 p. 144.

6) Jahresbericht 1855 p. 49.

Das Chlor wird aus der bei der Sodafabrikation entstehenden Salzsäure erzeugt. Soll die Schwefelsäure wieder zur Zersetzung von Kochsalz dienen, so braucht sie begreiflicher Weise nicht von der Salzsäure befreit zu werden. Denselben Vorgang hat sich auch Th. Macfarlane[1]) patentiren lassen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass vorstehendes Verfahren, eine billige Chlordarstellungsmethode vorausgesetzt, Zukunft hat.

W. Petric[2]) erhielt 1855 einen Apparat zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure ohne Bleikammer und Salpetersäure für England patentirt. Fig. 123 zeigt denselben im Durchschnitte. Er besteht aus einer aus Steinzeug oder emaillirtem Gusseisen gebildeten Säule, die mit kleinen Kieselsteinen *c* angefüllt ist. *d* ist ein Wasserreservoir, dessen poröser Thonboden *e* auf der unteren Seite gekerbt ist, damit das durchsickernde Wasser gleichmässig heruntertropft und sich auf der Oberfläche der Steine vertheilt. Durch *r* strömt Luft ein und in der Säule nach oben. Ungefähr 6 Fuss höher bei *s* strömt ein bis auf 300° erhitztes Gemenge von schwefliger Säure und Luft ein. Die Kieselsteinschicht erstreckt sich noch etwa 60 Fuss höher. Indem diese Gase in der Säule steigen, bildet sich durch Vermittelung der Oberfläche der Steine Schwefelsäure, welche sofort von dem herabrinnenden Wasser aufgenommen wird. Beim weiteren Abwärtsströmen verliert die Säure durch die Hitze das überschüssige Wasser und fliesst bei *x* concentrirt ab. Die durch *r* einströmende Luft befördert einerseits die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, andererseits kühlt sie die Schwefelsäure in den unteren Theilen der Säule ab.

Fig. 123.



Dem von Persoz (1856)[3]) beschriebenen Verfahren der Schwefelsäuredarstellung liegen folgende Reaktionen zu Grunde: 1) Oxydation der schwefligen Säure durch Salpetersäure, indem man die schweflige Säure entweder in bis auf 100° erhitzte Salpetersäure leitet, welche

1) Jahresbericht 1864 p. 153.
2) Jahresbericht 1855 p. 52; 1861 p. 155.
3) Jahresbericht 1856 p. 54.

vorher mit dem vier- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt wurde, oder in eine Mischung von einem salpetersauren Salze mit Salzsäure, wodurch sich nun Chloruntersalpetersäure NCl_2O_2 bildet; 2) die Dämpfe der Untersalpetersäure oder Chloruntersalpetersäure werden wieder mittelst des Sauerstoffs der Luft unter Mitwirkung von Wasserdämpfen zu Salpetersäure oxydirt, welche man darauf wieder zur Oxydation von schwefliger Säure verwendet. Das Verfahren von Persoz soll folgende Vortheile bieten: 1) es macht die Bleikammern überflüssig; 2) es lässt sich schweflige Säure beliebigen Ursprungs anwenden, wenn sie auch mit Stickstoff, Kohlensäure und anderen Gasen gemengt ist. Die schweflige Säure lässt sich daher nicht nur durch Verbrennung von Schwefel und Rösten von Schwefelmetallen, sondern auch auf die Weise erzeugen, dass man Eisen-, Kupfer- und Zinkvitriol bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohle oder organischen Substanzen aussetzt, wobei schweflige Säure sich entwickelt und ein Metall oder ein Oxyd zurückbleibt, so dass sich mit der Schwefelsäurefabrikation auch die Gewinnung gewisser Metalle verknüpfen lässt; 3) es wird immer wieder die nämliche Salpetersäure benutzt.

Der Apparat kann auf verschiedene Weise construirt sein, ist aber immer, wie Fig. 124 zeigt, aus drei Haupttheilen zusammengesetzt. In *A* wird die schweflige Säure erzeugt. In dem Theil *B* tritt die schweflige Säure mit der gehörig verdünnten Salpetersäure bei geeigneter Temperatur zusammen. Der Theil *C* ist eine Art Schornstein, in welchem alle Gase, die sich der Einwirkung in *B* entziehen, durch Oeffnungen *o* einströmen, dort auf einander reagiren und Salpetersäure bilden, welche, mit etwas Schwefelsäure vermischt, von dem Behälter *p* aufgenommen wird. Die übrigen Gase (überschüssig angewendete Luft, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure) werden, indem sie durch die porösen und feuchten Körper, die sich in dem Schornsteine befinden, steigen, von den letzten Säuretheilchen befreit und gelangen in die Atmosphäre. Zur Verbrennung des Schwefels wendet man gusseiserne Cylinder oder irdene Retorten *d* an, welche den Gasretorten ähnlich sind und durch den Herd *g* geheizt werden. Durch das Rohr *e* wird mittelst eines Cylindergebläses oder Ventilators Luft in die Retorte getrieben, während die erzeugte schweflige Säure durch das Rohr *f* zur Salpetersäure, worin sie oxydirt werden soll, geleitet wird. Um das unvermeidliche Fortführen des Schwefels durch den Luftstrom unmöglich zu machen, wendet man ein Verbrennungssystem an, welches im Princip den Grundsätzen der Beleuchtung sich nähert. In dem oberen Theile der Retorte befinden sich nämlich Röhren aus porösem Thon, welche an ihren unteren Enden im Innern der Retorte verschlossen sind, während das obere, ausserhalb der Retorte befindliche Ende offen ist. Diese Röhren werden mit Schwefel gefüllt. Der Schwefel schmilzt und sickert durch die poröse Röhre und entzündet sich endlich. So ist jede Röhre nun im

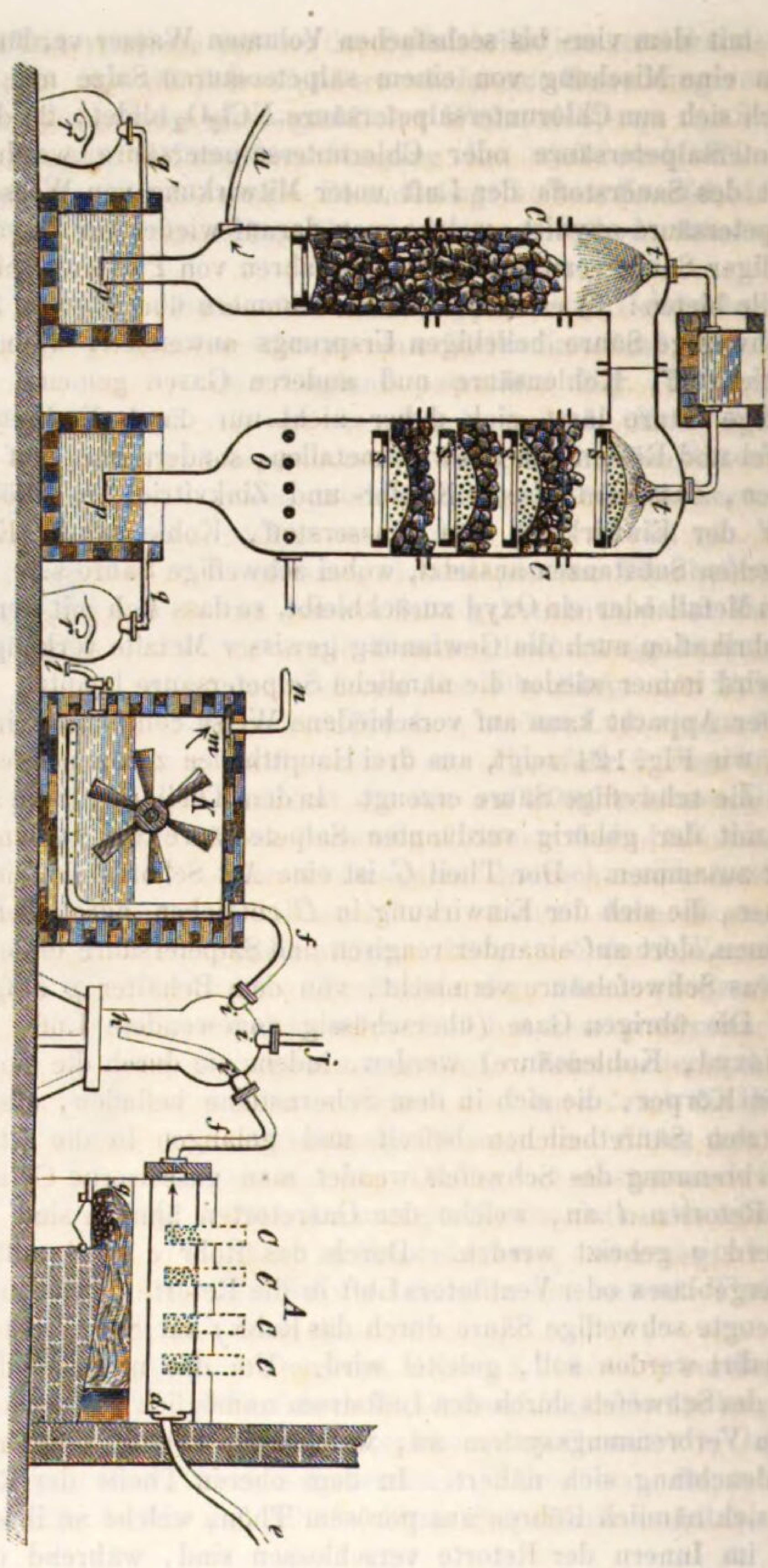


Fig. 124.

Innern mit einer Flamme umgeben, welche durch die hereingeblasene Luft und durch das Durchsickern des Schwefels unterhalten wird. Das Rohr *f* führt, ehe es in den Mischungsapparat *B* gelangt, in eine grosse

Woulff'sche Flasche *h*, welche durch das mit einem Hahne versehene Luftrohr *j* Luft erhält; durch das Rohr *f* geht dann alle Säure und die Luft in den Apparat *B*, in welchem sich die durch ein Rad *k* in Bewegung erhaltene verdünnte Salpetersäure befindet. Der Behälter *B* besteht aus zwei Stücken, so dass er mit Leichtigkeit auseinander genommen werden kann. Durch den Hahn *l* kann er entleert werden. Von der Oeffnung *m* aus geht ein Rohr *n* nach dem unteren Theile des Schornsteins *C*, welcher der Regenerator der Salpetersäure genannt werden könnte. Unten mündet der Apparat in das Gefäss *p*; die sich ansammelnde Salpetersäure läuft in die Gefässe *r*. Durch die Oeffnungen *o* wird durch mehrere Röhren Dampf zugeführt. In dem einen Regenerator *C* befinden sich durchlöcherte Abtheilungen *s*, durch welche die Säuredämpfe nach oben steigen. Oben empfängt der Apparat durch das Rohr *t* Wasser, welches mit Hülfe einer Brause sich auf der ganzen Oberfläche vertheilt und die Salpetersäure aufnimmt. Ein zweiter Apparat *C*, welcher mit dem ersten in Verbindung steht, vervollständigt die Säureabsorption; von diesem Apparat begeben sich die nicht absorbirbaren Gase durch *u* in das Freie. Aus dem Gefässe *p'* sammelt sich die verdichtete Schwefelsäure in dem links stehenden Gefässe an.

Die Methode von A. Mac-Dougal und H. Rawson[1]) kommen auf das nämliche Princip wie das vorstehende Verfahren zurück.

Zur Gewinnung der Schwefelsäure aus dem Gyps und ähnlichen in der Natur massenhaft vorkommenden Sulfaten (Schwerspath, Cölestin) sind schon unzählige Vorschläge gemacht worden, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, nur eines der verschiedenen vorgeschlagenen Verfahren in die Praxis einzuführen. Im Folgenden seien einige dieser Vorschläge näher angeführt: Tilghmann (1847)[2]) bringt Gypsstücke in einem vertikal stehenden, inwendig mit Magnesit überzogenen Thoncylinder zur starken Rothglühhitze, leitet durch den Boden und die damit verbundenen glühenden Thonröhren Wasserdämpfe und durch den Deckel die gasförmigen Zersetzungsprodukte — nämlich Sauerstoff, Schwefelsäure und schweflige Säure — nach den Bleikammern. In der Retorte soll Aetzkalk zurückbleiben; in gleicher Weise wird Bittersalz behandelt.

Frémy[3]) will Gyps mit Sand glühen, wobei unter Bildung von Kalksilicat ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff entweicht, das man in die Bleikammer leitet.

Shanks (1855)[4]) bringt in einen steinernen Behälter gepulverten

1) Chemical Gazette 1849 p. 287; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849 p. 640.

2) Dingler's polyt. Journ. CVI p. 196; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1847/48 p. 1043.

3) Jahresbericht 1861 p. 161.

4) Jahresbericht 1855 p. 54.

Gyps und Chlorblei und eine grössere Menge bis auf 50—60° erhitztes Wasser. Die Mischung muss tüchtig umgerührt werden. Beide Salze zersetzen sich sehr schnell:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Gyps } CaO, SO_3 & \\ \quad + 2\,HO & = 86 \\ \text{Chlorblei } PbCl & = 139{,}2 \\ \hline & \ 225{,}2\end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{ll}\text{Chlorcalcium } CaCl & = 55{,}5 \\ \text{Schwefels. Bleioxyd } PbO,SO_3 & = 151{,}7 \\ \text{Wasser } 2\,HO & = 18 \\ \hline & \ 225{,}2\end{array}\right.$$

Das Chlorcalcium bleibt aufgelöst, während das schwefelsaure Bleioxyd einen Niederschlag bildet, welchen man, nachdem das Chlorcalcium getrennt wurde, mit Salzsäure und zwar, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, mit mehr als einem Aequivalente behandeln muss:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Schwefelsaures Bleioxyd } PbO, SO_3 \\ \text{Salzsäure } ClH\end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{l}\text{Chlorblei } PbCl \\ \text{Schwefelsäure } SO_3, HO.\end{array}\right.$$

Die Mischung wird umgerührt und bis auf etwa 60° erhitzt, wobei Chlorblei sich am Boden ansammelt und die Schwefelsäure in die Lösung übergeht. Die Schwefelsäure wird auf die gewöhnliche Weise concentrirt. Das Chlorblei dient wieder zur Zersetzung von schwefelsaurem Kalk. Das nämliche Verfahren ist von v. Seckendorff verbessert und ausführlich beschrieben worden [1]).

Hierbei ist auch des von Payen vorgeschlagenen Verfahrens zu gedenken, die Kammersäure zu concentriren und sie zugleich von der Untersalpetersäure zu befreien dadurch, dass man die Verbrennungsgase aus dem Brenner, aus schwefliger Saure und heisser Luft bestehend, über die Säure und dann erst in die Bleikammer gehen lässt. Dabei nehmen die Gase Wasser aus der Säure auf, durch die gegenseitige Einwirkung der schwefligen Säure und Untersalpetersäure wird ferner Stickoxydgas gebildet, das mit der schwefligen Säure in die Bleikammer geht. Die Schwefelsäure verliert mithin Wasser und Untersalpetersäure, wird daher concentrirt und gereinigt.

Köhsel (1856) [2]) schlägt vor, die Fabrikation der Schwefelsäure aus Gyps auf folgende Weise auszuführen: *α*) Es wird ein Gemenge von Gyps und Kohlenstaub in Cylindern geglüht, wodurch kohlensaures Gas sich entwickelt und Schwefelcalcium als Rückstand bleibt:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Gyps } CaO, SO_3 = 68 \text{ oder} & 86 \\ \text{Kohle } 2\,C \quad = & 12 \\ \hline & 98\end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{ll}\text{Schwefelcalcium } CaS & = 36 \\ \text{Kohlensäure } 2\,CO_2 & = 44 \\ \hline & \ 80 \\ \text{2 Aequivalente Wasser} & \ 18 \\ \hline & \ 98\end{array}\right.$$

β) Das sich entwickelnde Kohlensäuregas strömt durch eine Reihe luftdicht verschlossener Gefässe, in welchen sich das durch frühere Operationen gewonnene Schwefelcalcium nebst der hinreichenden Menge

1) Jahresbericht 1855 p. 54.
2) Jahresbericht 1856 p. 57.

Wasser befindet. Diese Gefässe werden durch die abfallende Hitze des Calcinirofens erhitzt. Es bildet sich darin kohlensaurer Kalk, während Schwefelwasserstoffgas entweicht:

Schwefelcalcium CaS	= 36	geben	Kohlensauren Kalk CaO,CO_2	= 50
Wasser HO	= 9		Schwefelwasserstoffgas SH	= 17
Kohlensäure CO_2	= 22			
	67			67

γ) Das Schwefelwasserstoffgas wird sofort verbrannt und die hierdurch erzeugte schweflige Säure und der Wasserdampf in die Bleikammer geleitet. Der weitere Arbeitsgang ist mit dem gewöhnlichen übereinstimmend.

Margueritte (1855)[1]) gewinnt die Schwefelsäure aus Gyps auf folgende Weise: Er zersetzt phosphorsaures Bleioxyd durch Salzsäure und glüht die erhaltene Phosphorsäure mit schwefelsaurem Kalk, wobei phosphorsaurer Kalk sich bildet und wasserfreie Schwefelsäure ausgetrieben wird. Den phosphorsauren Kalk zersetzt man durch Kochen mit Wasser und dem vorher erhaltenen Chlorblei, wobei man wieder phosphorsaures Bleioxyd erhält. Nach diesem Verfahren geht die Salzsäure in Form von Chlorcalcium verloren. Vortheilhafter ist es vielleicht, anstatt des Gypses Schwerspath anzuwenden, indem hierbei das werthvolle Chlorbarium sich bildet. Die Salzsäure wird entweder als Nebenprodukt der Sodafabrikation oder durch Erhitzen von Chlormagnesium gewonnen. Letzteres gelingt namentlich, wenn man das Chlormagnesium mit Thon mischt, welcher das zur Zersetzung in Magnesia und Salzsäure erforderliche Wasser liefert.

Nach den Vorschlägen von Cary-Mantrand[2]) leitet man über rothglühenden Gyps trocknes Salzsäuregas, wobei sich Chlorcalcium bildet und ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoffgas entweicht, welches in den Bleikammerapparat geleitet wird.

Keller[3]) endlich will in Wasser suspendirtes Bleisulfat mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzen, wobei Bleisulfuret und Schwefelsäure entstehen ($PbO, SO_3 + HS = PbS + SO_3, HO$). Das Bleisulfuret wird durch Rösten wieder in Sulfat übergeführt.

§. 227.

Eigenschaften und Anwendung der Schwefelsäure.

Die höchst concentrirte englische Schwefelsäure, wie sie im Handel vorkommt, enthält stets noch 1,2—1,6 Proc. Wasser mehr, als dem einfachen Hydrat SO_3, HO oder $\left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$ entspricht. Sie enthält mithin

1) Jahresbericht 1855 p. 54.
2) Jahresbericht 1861 p. 161.
3) Jahresbericht 1859 p. 138.

gegen 20 Proc. Wasser und hat ein spec. Gewicht von 1,848 und ist eine im reinen Zustande vollkommen farblose Flüssigkeit, welche aber gewöhnlich durch zufällig hineingerathene Staubtheilchen gelblich oder bräunlich gefärbt ist. Ihre Consistenz ist eine dickflüssige und ölartige. Sie zerstört viele organische Stoffe unter Abscheidung von Kohle, raucht nicht an der Luft und ist in so hohem Grade hygroskopisch, dass sie nach und nach das Fünfzehnfache ihres Volumens Wasser anzuziehen vermag. Mit Wasser gemischt entbindet sie grosse Mengen von Wärme.

5 Liter (= 5 Kilogr.) Wasser von 10° C. mit folgenden Mengen englischer Schwefelsäure gemischt, erzeugen ein Gemisch von

Englischer Schwefelsäure.	Temperatur.
0,5 Kilogr.	25°
1 „	37°
2 „	53°
3 „	62°
4 „	75°
5 „	95°
6 „	105°
7 „	113°
8 „	119°
9 „	123°
10 „	125°
12,5 „	130°
15 „	129°
17,5 „	127°
20 „	120°

Die Schwefelsäure besitzt unter allen flüchtigen Säuren die grösste Verwandtschaft zu den Basen und treibt beim Erhitzen alle übrigen flüchtigen Säuren aus ihren Salzen aus; dagegen wird die Schwefelsäure aus ihren Salzen in der Glühhitze ausgetrieben durch Kieselsäure, Borsäure und Phosphorsäure. Der Siedepunkt der höchst concentrirten Säure liegt bei 338°. Der Siedepunkt der Schwefelsäure steht zu ihrem specifischen Gewicht in folgender Beziehung:

Spec. Gewicht.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Siedepunkt.
1,850	326°	1,769	217°
1,848	310°	1,757	212°
1,849	318°	1,744	204°
1,847	301°	1,730	198°
1,845	293°	1,715	194°
1,842	284°	1,699	190°
1,838	277°	1,684	186°
1,833	268°	1,670	182°
1,827	260°	1,650	177°
1,819	253°	1,520	143°
1,810	245°	1,408	127°
1,801	240°	1,300	116°
1,791	230°	1,200	107°
1,780	224°	1,100	103°

Tabelle über den Gehalt der englischen Schwefelsäure an wasserfreier Schwefelsäure bei verschiedenem spec. Gewicht und 15,5° Temperatur:

Schwefelsäurehydrat.	Specifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Schwefelsäurehydrat.	Specifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.
100	1,8485	81,54	50	1,3884	40,77
99	1,8475	80,72	49	1,3788	39,95
98	1,8460	79,90	48	1,3697	39,14
97	1,8439	79,09	47	1,3612	38,32
96	1,8410	78,28	46	1,3530	37,51
95	1,8376	77,40	45	1,3440	36,69
94	1,8336	76,65	44	1,3345	35,88
93	1,8290	75,83	43	1,3255	35,06
92	1,8233	75,02	42	1,3165	34,25
91	1,8179	74,20	41	1,3080	33,43
90	1,8115	73,39	40	1,2999	32,61
89	1,8043	72,57	39	1,2913	31,80
88	1,7962	71,75	38	1,2826	30,98
87	1,7870	70,94	37	1,2740	30,17
86	1,7774	70,12	36	1,2654	29,35
85	1,7673	69,31	35	1,2572	28,54
84	1,7570	68,49	34	1,2490	27,72
83	1,7465	67,68	33	1,2409	26,91
82	1,7360	66,86	32	1,2334	26,09
81	1,7245	66,05	31	1,2260	25,28
80	1,7120	65,23	30	1,2184	24,46
79	1,6993	64,42	29	1,2108	23,65
78	1,6870	63,60	28	1,2032	22,83
77	1,6750	62,78	27	1,1956	22,01
76	1,6630	61,97	26	1,1876	21,20
75	1,6520	61,15	25	1,1792	20,38
74	1,6415	60,34	24	1,1706	19,57
73	1,6321	59,55	23	1,1626	18,75
72	1,6204	58,71	22	1,1549	17,94
71	1,6090	57,89	21	1,1480	17,12
70	1,5975	57,08	20	1,1410	16,31
69	1,5868	56,26	19	1,1330	15,49
68	1,5760	55,45	18	1,1246	14,68
67	1,5648	54,63	17	1,1165	13,86
66	1,5503	53,82	16	1,1090	13,05
65	1,5390	53,00	15	1,1019	12,23
64	1,5280	52,18	14	1,0953	11,41
63	1,5170	51,37	13	1,0887	10,60
62	1,5066	50,55	12	1,0809	9,78
61	1,4960	49,74	11	1,0743	8,97
60	1,4860	48,92	10	1,0682	8,15
59	1,4060	48,11	9	1,0614	7,34
58	1,4660	47,29	8	1,0544	6,52
57	1,4560	46,58	7	1,0477	5,71
56	1,4460	45,68	6	1,0405	4,89
55	1,4360	44,85	5	1,0336	4,08
54	1,4265	44,03	4	1,0268	3,26
53	1,4170	43,22	3	1,0206	2,446
52	1,4073	42,40	2	1,0140	1,63
51	1,3977	41,58	1	1,0074	0,8154

Die Grade nach Baumé und nach Twaddle entsprechen folgenden specifischen Gewichten:

Baumé.	Twaddle.	Spec. Gew.	Baumé.	Twaddle.	Spec. Gew.
66	168	1,848	50	106	1,531
65	165	1,823	49	103	1,515
64	160	1,801	48	100	1,500
63	155	1,779	47	97	1,484
62	151	1,758	46	94	1,469
61	147	1,736	45	91	1,454
60	143	1,714	44	88	1,440
59	139	1,695	43	85	1,426
58	135	1,676	42	82	1,411
57	131	1,656	41	79	1,398
56	127	1,637	40	77	1,384
55	124	1,618	35	60	1,321
54	121	1,601	30	53	1,263
53	117	1,583	25	42	1,210
52	113	1,566	20	32	1,161
51	110	1,549			

§. 228.

Die Schwefelsäure findet eine ausserordentlich ausgedehnte und mannichfache Anwendung, davon sei angeführt: zur Darstellung vieler Säuren (Salpetersäure, Salzsäure, schweflige Säure, Kohlensäure, Weinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, Phosphorsäure), zur Bereitung des Chlors, der Stearinkerzen (zum Zersetzen der Kalkseife), des Phosphors (zum Zersetzen der Knochenerde), zur Fabrikation von Glaubersalz behufs der Sodadarstellung, schwefelsaurem Ammoniak, Alaun und Vitriol (Eisen- und Kupfervitriol), zur Darstellung von Wasserstoffgas, zum Reinigen des Bleches vor dem Verzinnen, zum Reinigen der Münzplatten vor dem Prägen, zur Scheidung des Goldes vom Silber, zur Darstellung der Superphosphate der Düngerfabriken, zur Entsilberung der Kupfersteine und des Schwarzkupfers durch die sogenannte Schwefelsäurelaugerei, zum Raffiniren des Petroleums, Solaröls, Paraffins und des Rüböls, zum Verseifen der Fette und Oele, zum Auflösen des Indigs, zur Darstellung des Garancins und anderer Krapppräparate, zur Fabrikation des Stärkezuckers, der Wichse, als desinficirendes Mittel, zur Bereitung von Pergamentpapier, zum Entwässern der Gebläseluft für Eisenhochöfen, zur Darstellung von Mineralspiritus aus Steinkohlen, zur Fabrikation des Nitrobenzols der Anilinfabriken, des Aethers, der Schiessbaumwolle, des Nitroglycerins (Sprengöls), des Chloroforms etc.

Der Schwefelkohlenstoff[1]).

§. 229.

Der Schwefelkohlenstoff (Schwefelalkohol, Kohlensulfid, sulfure de carbone, carbure de soufre, *bisulphide of carbon*), CS_2 wurde 1796 von Lampadius in Freiberg entdeckt, besteht aus

Kohlenstoff	12	15,80
Schwefel	64	84,20
	76	100,00

und wird gewonnen, indem man dampfförmigen Schwefel mit glühenden Kohlen zusammenbringt, oder gewisse Schwefelmetalle, wie Schwefelkies, Schwefelantimon etc., mit Kohle destillirt.

In reinem Zustande ist der Schwefelkohlenstoff eine wasserhelle, dünnflüssige und leicht bewegliche, das Licht sehr stark zerstreuende und daher lebhafte Farben spielende Flüssigkeit von eigenthümlichem unangenehmen Geruch und aromatischem Geschmack. Specifisches Gewicht = 1,272. Der Siedepunkt liegt bei 46° und verflüchtigt sich deshalb bei gewöhnlicher Temperatur schon stark. Bei 95° wird er noch nicht fest. Mit Wasser verbindet er sich nicht, mit Weingeist, Aether und ähnlichen Flüssigkeiten ist er in allen Verhältnissen mischbar. Harze, Oele, Kautschuk, Guttapercha, Kampher, Schwefel, Phosphor und Jod löst er in sehr grosser Menge. 100 Th. Schwefelkohlenstoff lösen bei 15° C. 37,15 Th. und bei 38° C. 94,57 Th. Schwefel. Er ist äusserst leicht entzündlich und verbrennt mit röthlich-blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. Ein Gemenge seines Dampfes mit Sauerstoff oder mit atmosphärischer Luft giebt eine heftig explodirende Verbindung. Ein Gemisch von Stickoxyd mit Schwefel-

1) Literatur: Lampadius, Gehlen's allgem. Journ. der Chemie 1796 II p. 192; Payen, Précis de chimie industrielle, Paris 1867 Tome I p. 159; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 91; Balard, Rapports des membres de la section française du Jury international, Paris 1862 I p. 215; Dictionnaire de chimie industr. Paris 1863 IV p. 397; Girardin, Leçons de chimie, Paris 1860 I p. 350; R. Wagner's Jahresbericht 1855 p. 298; 1856 p. 75; 1857 p. 421; 1858 p. 1; 1859 p. 591; 1860 p. 177, 447; 1861 p. 485, 488; 1862 p. 519; 1863 p. 555; 1864 p. 488, 614; 1866 p. 124; 1867 p. 177, 519; 1868 p. 197.

kohlenstoffdämpfen giebt beim Entzünden ein höchst intensives Licht, welches zu photographischen Zwecken angewendet wird [1]).

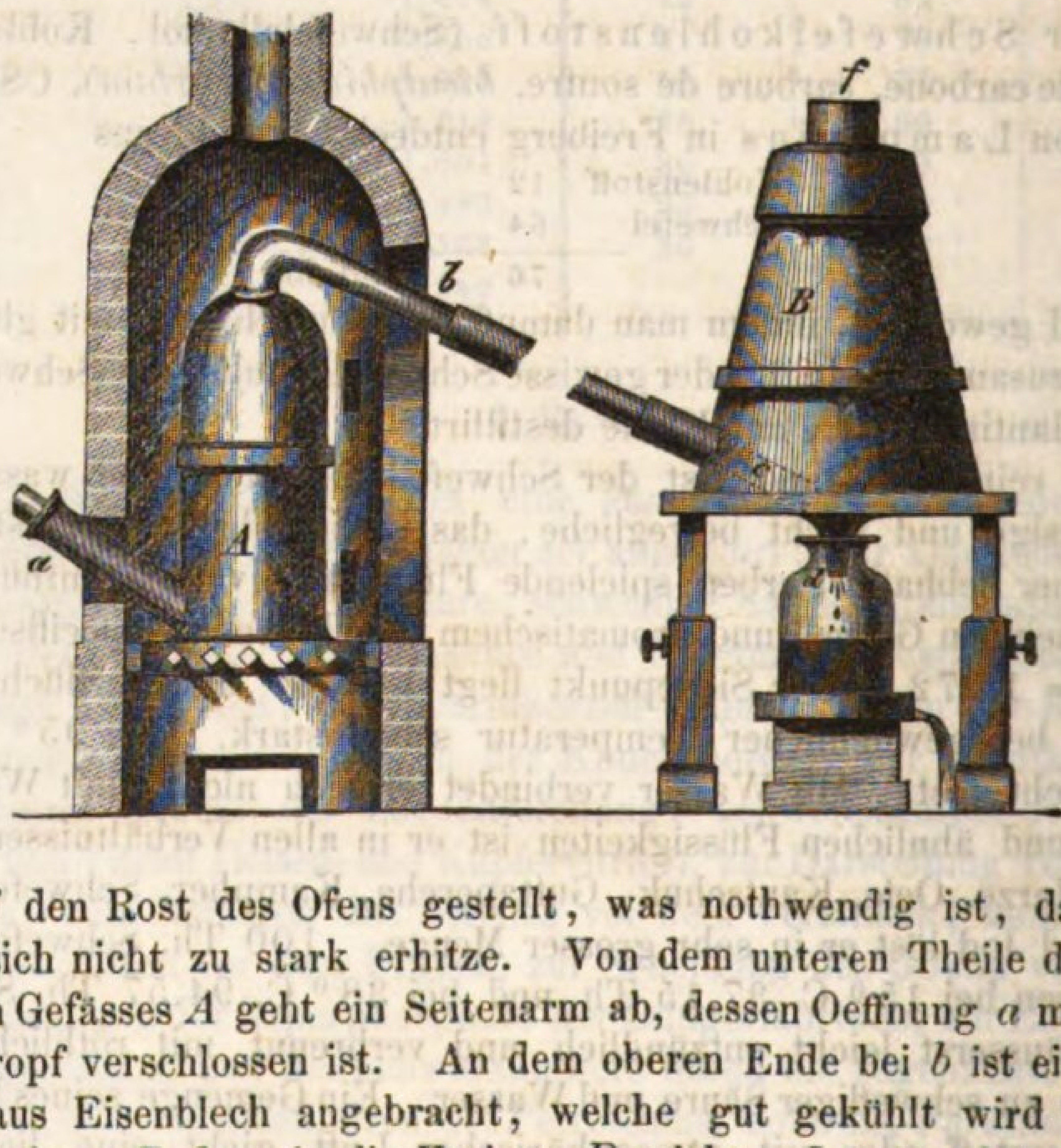
Die Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs zerfällt

α) in die Darstellung des rohen Produktes;

β) in die Raffination desselben.

α) Darstellung des rohen Schwefelkohlenstoffs. Einer der ältesten Apparate ist der von A. von Schrötter in Wien. Derselbe hat folgende Einrichtung (Fig. 125). Das Gefäss *A* besteht aus feuerfestem Thon und wird mit nussgrossen Stücken Holz, am besten Buchenholz, angefüllt. Der ganze Apparat wird mit Thon beschlagen

Fig. 125.



und auf den Rost des Ofens gestellt, was nothwendig ist, damit der Boden sich nicht zu stark erhitze. Von dem unteren Theile des cylindrischen Gefässes *A* geht ein Seitenarm ab, dessen Oeffnung *a* mit einem Thonpfropf verschlossen ist. An dem oberen Ende bei *b* ist eine lange Röhre aus Eisenblech angebracht, welche gut gekühlt wird und mit ihrem anderen Ende *c* in die Vorlage *B* reicht. Letztere ist aus Blech und besteht aus drei Theilen, welche durch Muffen, die mit Wasser abgesperrt sind, leicht mit einander verbunden und aus einander genommen werden können. Die Vorlage ist mit Eisstücken gefüllt und oben bei *f* offen. Dadurch werden die Gase, welche zwischen den Eisstücken frei circuliren können, vollkommen abgekühlt, ohne dass der Apparat irgend einen Druck erleidet. Dieser Umstand ist für das Gelingen der Operation von Wichtigkeit, denn versucht man, den Apparat bei *f* durch ein in

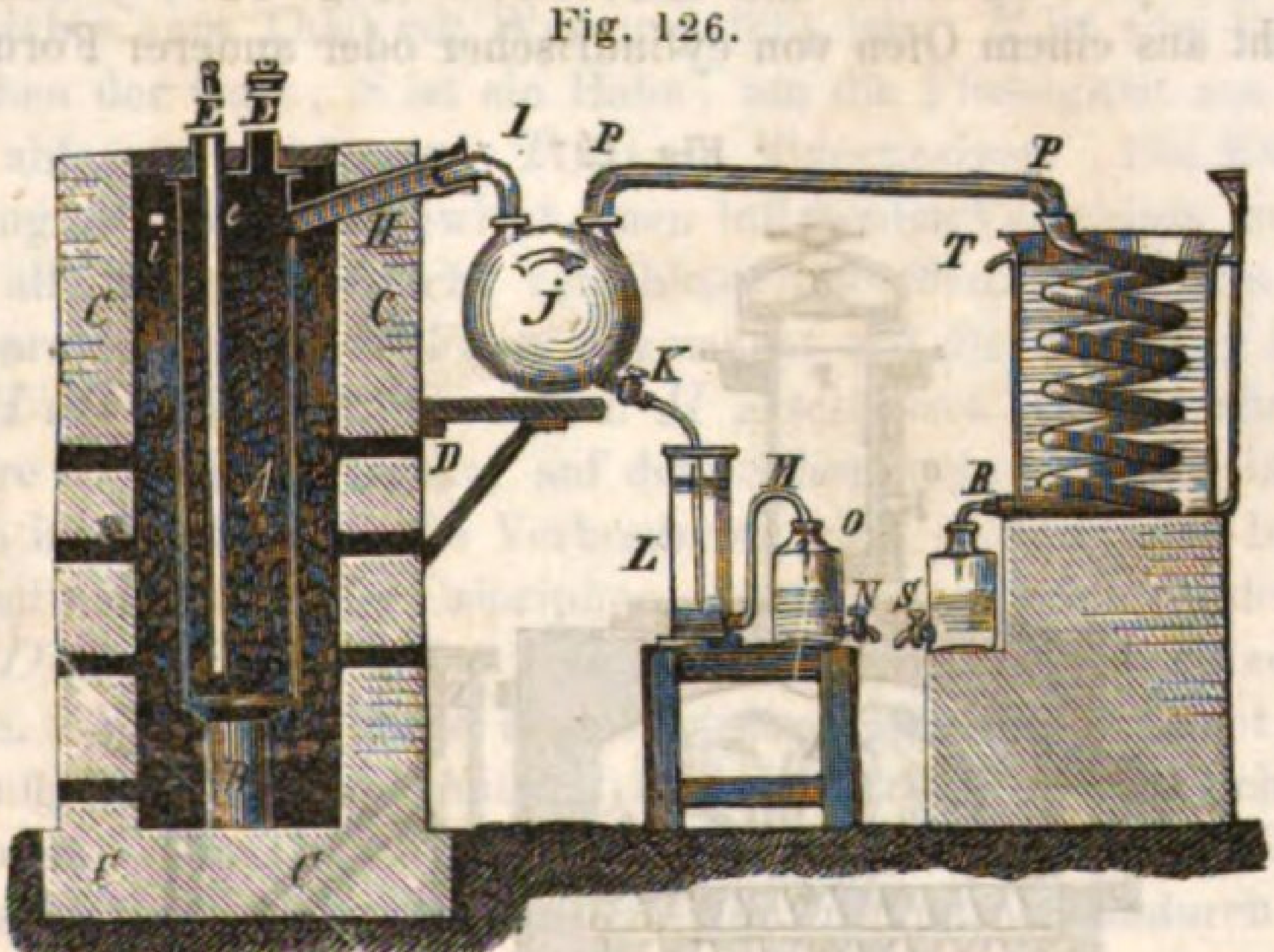
1) Jahresbericht 1855 p. 142; 1860 p. 581.

Wasser tauchendes Verbindungsrohr abzusperren, so ist die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff eine weit geringere. Nachdem der Apparat *A* in gehöriger Glut sich befindet, entfernt man den Pfropfen bei *a* und trägt 1—2 Pfd. Schwefel ein und schliesst die Oeffnung wieder. Ebenso trägt man von Neuem ein, wenn die Bildung von Schwefelkohlenstoff nachgelassen hat. Von dem darin gelösten Schwefel reinigt man den Schwefelkohlenstoff durch Destillation und entwässert das Destillat, wenn es nöthig erscheinen sollte, durch Digeriren über geschmolzenes Chlorcalcium.

In 12 — 14 Stunden erhält man mit diesem Apparate bei Anwendung von 50 Pfd. Schwefel gegen 40 Pfd. Schwefelkohlenstoff.

Weit vorzüglicher als der vorstehende Apparat ist der von Peroncel construirte und für continuirlichen Betrieb eingerichtete eiserne Apparat. Fig. 126 zeigt die Construktion desselben. *A* ist ein Cy-

Fig. 126.



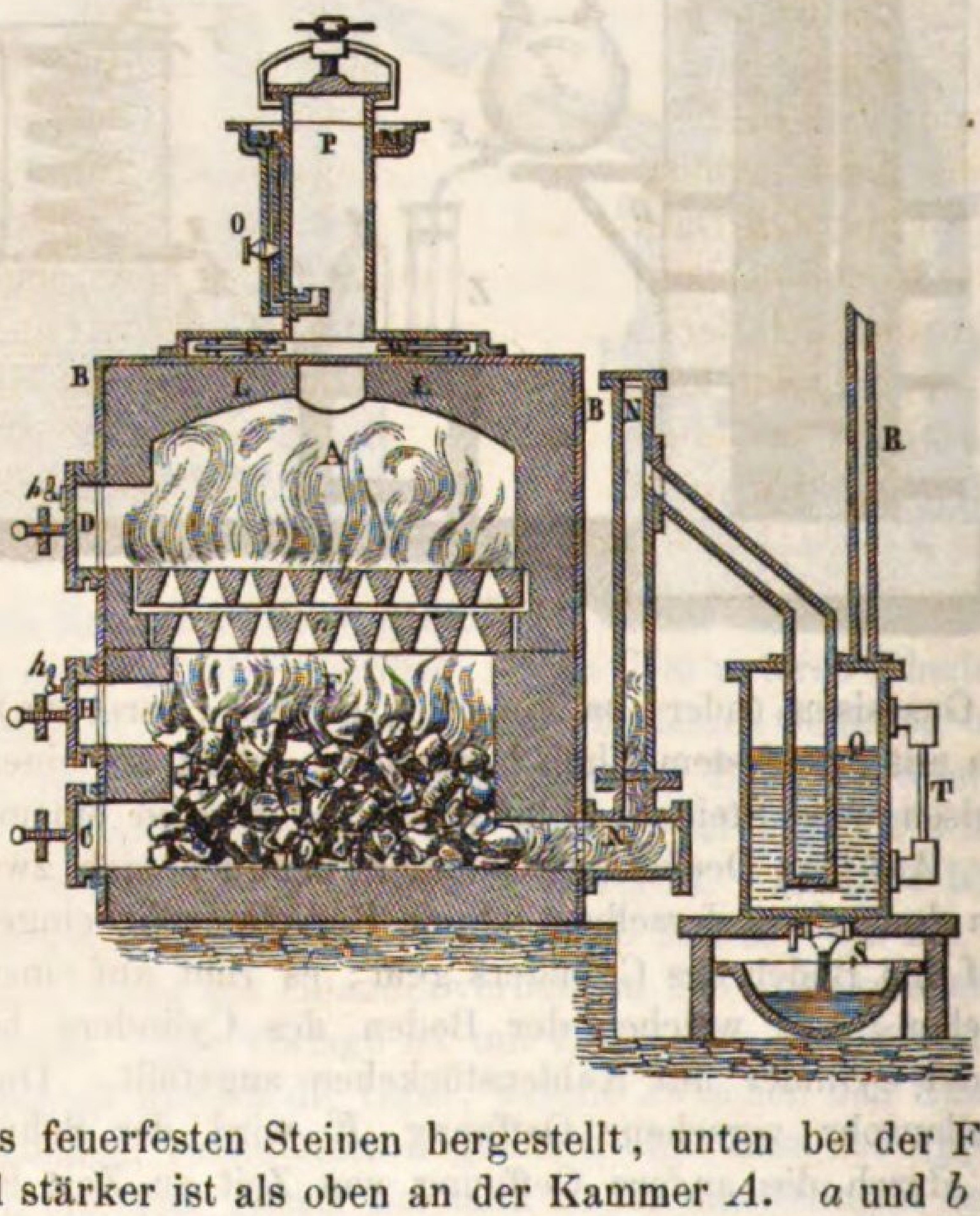
linder aus Gusseisen (oder aus Thon, z. B. eine Gasretorte), ist innen und aussen mit feuerfestem Thon beschlagen, steht auf einer Unterlage von Gusseisen oder Steinen *B* und befindet sich in einem Ofen eingemauert. Auf dem Deckel des Cylinders befinden sich zwei Anstösse *E, E*. In dem einen derselben ist ein Porcellanrohr eingekittet, das fast bis auf den Boden des Cylinders geht; es ruht auf einer Lage von Koksstückchen, mit welchen der Boden des Cylinders bedeckt ist. Sonst ist der Cylinder mit Kohlenstückchen angefüllt. Durch die mit dem Porcellanrohr versehene Oeffnung *E* wird der Schwefel nachgeworfen, durch die andere Oeffnung von Zeit zu Zeit Kohle nachgegeben. Die sich bildenden Dämpfe von Schwefelkohlenstoff entweichen durch das Seitenrohr *H* und durch *T* in die Vorlage *J* aus Steinzeug, in welcher sich ein Theil des Schwefelkohlenstoffs verdichtet und durch

K in die mit Wasser angefüllte Florentiner Flasche *L* fliesst und von da durch den Schenkel *M* in das Gefäss *O* tritt, aus welchem es mit Hülfe des Hahnes *N* abgelassen werden kann. Die in dem Ballon *J* nicht condensirten Dämpfe gehen durch das Rohr *P, P* in den Kühlapparat *T*, aus welchem es bei *R* in die bereit gehaltene Vorlage fliesst. Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff wird in einem Destillirapparate aus Zink im Wasserbade oder mit Hülfe von Dampf rectificirt. Auf diese Weise lassen sich mit Leichtigkeit, vorausgesetzt, dass der Cylinder *A* eine Höhe von etwa 2,3 Meter und einen Durchmesser von 0,3 Meter habe, 2 Centner Schwefelkohlenstoff täglich darstellen.

§. 230.

Ein dritter Apparat zur Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs ist ein von Galy-Cazalat und Huillard (Fig. 127) [1]) construirter. Er besteht aus einem Ofen von cylindrischer oder anderer Form, dessen

Fig. 127.



Wand, aus feuerfesten Steinen hergestellt, unten bei der Feuerung *F* etwa 4 Zoll stärker ist als oben an der Kammer *A*. *a* und *b* sind Roste von feuerfester Thonmasse, deren Oeffnungen abwechselnd stehen; die

1) Jahresbericht 1858 p. 138.

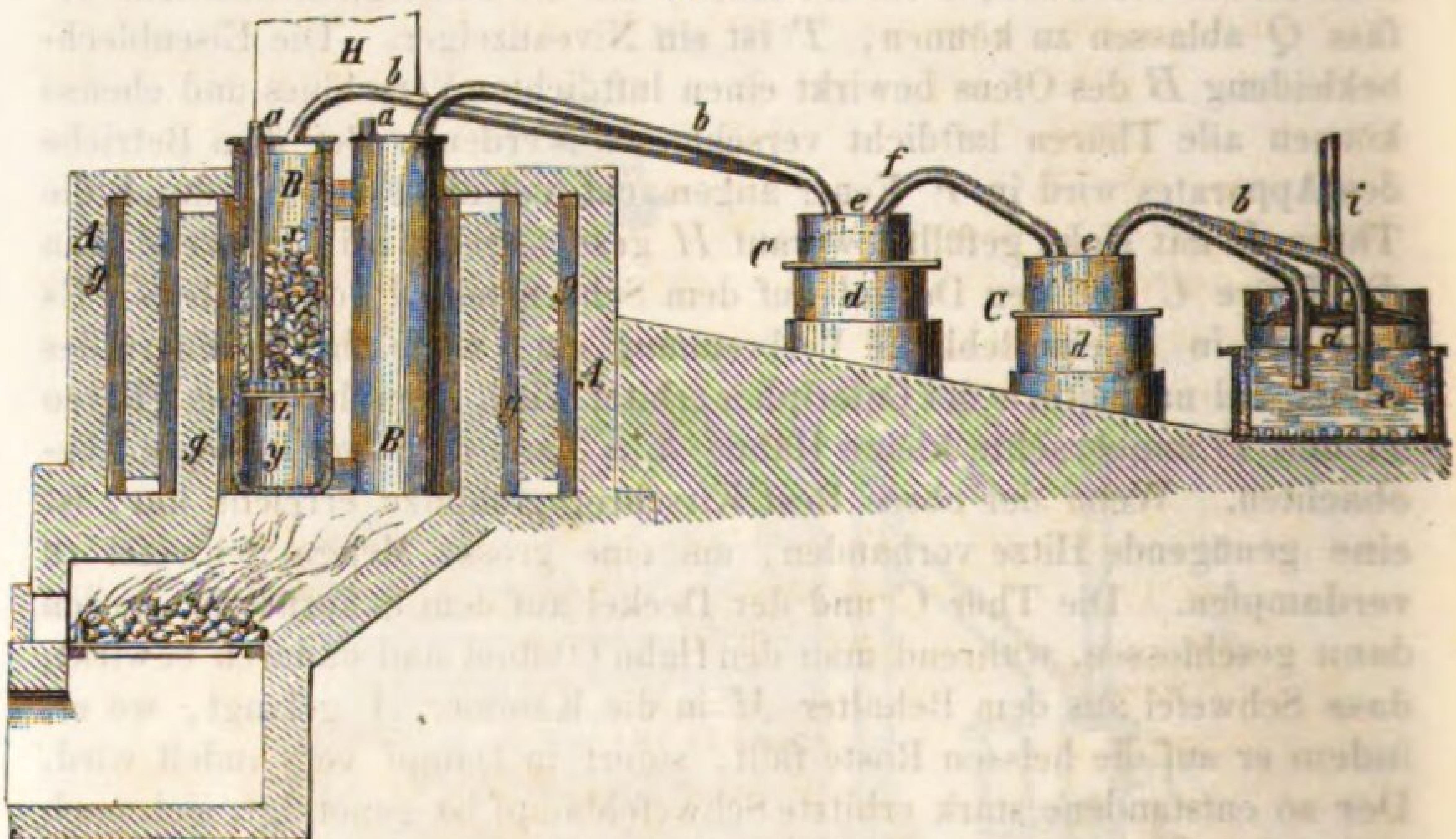
Zahl dieser Roste kann nach Bedarf verändert werden. Diesen Theil des Apparates nennen die Patentträger „Caloriphor“, weil er dazu bestimmt ist, gewissermaassen als Wärmereservoir zu dienen. Die Kammer *A* ist oben durch ein Gewölbe *L* verschlossen und das Ganze ist mit Eisenblech *B* eingefasst. *C* ist eine Thür für den Zutritt von Luft zu der Feuerung *F*, die ohne Rost und Aschenfall ist. *H* ist die Thür zum Einbringen des Brennmaterials. Durch die Thür *D* werden die Stäbe des Caloriphors in den Ofen gebracht. *P* ist ein Schornstein, welcher oben durch einen Deckel geschlossen werden kann. *M* ist ein den Schornstein ringförmig umgebender Behälter, in welchem der zur Bereitung des Schwefelkohlenstoffs nöthige Schwefel gebracht und in welchem derselbe durch die Hitze des Schornsteins geschmolzen wird. Von diesem Behälter aus geht eine mit einem Hahn *O* versehene Röhre abwärts und mündet innerhalb des Schornsteins. Mit dem unteren Theile der Feuerung steht das Rohr *N* in Verbindung, dessen Fortsetzung in das Gefäss *Q* geht, welches zum Theil mit Wasser gefüllt ist. *R* ist eine Röhre zum Entweichen der Gase, *S* ist ein Hahn, um die Flüssigkeit aus dem Gefäss *Q* ablassen zu können, *T* ist ein Niveauzeiger. Die Eisenblechbekleidung *B* des Ofens bewirkt einen luftdichten Verschluss und ebenso können alle Thüren luftdicht verschlossen werden. Bei dem Betriebe des Apparates wird in *F* Feuer angemacht und die Feuerung durch die Thüre *H* mit Koks gefüllt, worauf *H* geschlossen wird, während man die Thüre *C* und den Deckel auf dem Schornstein *P* offen lässt. Es tritt nun in *F* eine lebhafte Verbrennung ein, wodurch das Innere des Ofens und namentlich der Caloriphor erhitzt wird. Durch an den Thüren *H* und *D* angebrachte kleine Hähne *h, h* kann man den Hitzegrad beobachten. Wenn der obere Rost Kirschrothglühhitze erreicht hat, ist eine genügende Hitze vorhanden, um eine grosse Menge Schwefel zu verdampfen. Die Thür *C* und der Deckel auf dem Schornstein werden dann geschlossen, während man den Hahn *O* öffnet und dadurch bewirkt, dass Schwefel aus dem Behälter *M* in die Kammer *A* gelangt, wo er, indem er auf die heissen Roste fällt, sofort in Dampf verwandelt wird. Der so entstandene stark erhitzte Schwefeldampf ist genöthigt, sich nach abwärts zu bewegen, wo er in dem Raum *F* mit den glühenden Kohlen in Berührung kommt; hierbei findet die chemische Verbindung der beiden Elemente, also die Bildung von Schwefelkohlenstoff statt. Der Schwefelkohlenstoffdampf entweicht durch das Rohr *N* und wird in dem in dem Gefäss *Q* enthaltenen kalten Wasser verdichtet, so dass am Boden dieses Gefässes flüssiger Schwefelkohlenstoff sich ansammelt. Durch die Röhre *R* entweicht etwas Schwefelwasserstoffgas. Der in *Q* angesammelte Schwefelkohlenstoff, den man durch die Röhre *S* ablässt, wird nachher zur Befreiung von aufgelöstem Schwefel nochmals destillirt. Nachdem man eine gewisse Zeit lang Schwefel in den Ofen hat einfliessen lassen und die Hitze desselben sich dabei so weit verringert hat, dass die

Bildung von Schwefelkohlenstoff nicht mehr gehörig stattfindet, wird der Hahn *O* geschlossen, wogegen man die Thüre *C* und den Deckel des Schornsteins wieder öffnet. In Folge dessen tritt in *F* wieder eine lebhafte Verbrennung ein, so dass der Caloriphor und das Innere des Ofens wieder den früheren Hitzegrad erhält. Wenn dies erreicht ist, wird die Thüre *C* und der Schornstein wieder geschlossen, *O* dagegen geöffnet, worauf die Bildung von Schwefelkohlenstoff aufs Neue wieder stattfindet etc. Die Feuerung wird nach Bedarf von Zeit zu Zeit durch die Thüre *H* mit Koks und der Behälter *M* mit Schwefel gespeist.

§. 231.

Der von E. Deiss (Fig. 128) herrührende Apparat [1]), der sich einer grossen Verbreitung zu erfreuen hat, ist in folgender Weise construirt. *A* ist ein gemauerter Ofen von prismatischer Form, in welchem vier Retorten aus Thon oder Eisen *B* aufgestellt sind. Die Verbrennungs-

Fig. 128.



gase gehen durch die Züge *G G* und dann in den Schornstein *H*. Die Retorten sind durch eine horizontale durchlöcherte Thonplatte in zwei Theile *y* und *x* getheilt. Die obere Abtheilung dient zur Aufnahme der Kohle, die untere zur Verdampfung des Schwefels, der durch das Rohr *y* eingeführt wird. Die Deckel der Retorten sind mit drei Oeffnungen versehen, eine dient für den Durchgang der Röhre *a*, die andere zum Einbringen der Kohlen, die dritte zur Aufnahme des Rohres *b*, welches das Produkt nach dem Verdichtungsapparat führt. Die Condensatoren *C* bestehen jeder aus einem Wasserbehälter *d* und einer Glocke *e* mit

1) Jahresbericht 1861 p. 162.

zwei Oeffnungen im Deckel: die eine für das Zuführungsrohr *b*, die andere für die Abführung *f* der nicht condensirten Dämpfe. Die Verbindung des Deckels mit der Glocke geschieht mittelst eines durch einen vorstehenden Rand ermöglichten hydraulischen Verschlusses, der zugleich die Abkühlung befördert.

Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff muss noch rectificirt werden. Zu diesem Behufe bringt man ihn in eine eiserne Destillirblase, deren Helm mit einer in Wasser liegenden Schlange verbunden ist. Die Blase ist mit einem Sicherheitsrohr versehen, um die Luft beim Beginn der Arbeit entweichen zu lassen. Nach dem Durchgang durch das Kühlwasser geht die Leitungsröhre in ein mit einem Hahne zum Ablassen versehenes Zinkgefäss. Dieses Gefäss ist oben geschlossen und besitzt an seinem unteren Theile einen Ausschnitt; eine Röhre aus dem Blasenhelm führt in dieses Gefäss, aus welchem die nicht condensirten Dämpfe in einen zweiten ähnlichen Apparat gehen. Das Gefäss taucht in einen hölzernen Wasserbehälter ein, worin der Schwefelkohlenstoff sich ansammelt.

Im Uebrigen ist der Gang der Arbeit ein sehr einfacher. Nachdem man die obere Abtheilung der Retorte *y* mit Kohlen gefüllt und den Deckel aufgekittet hat, bringt man das Feuer in Thätigkeit und führt dann den Schwefel in kleinen Quantitäten durch das Rohr *a* ein. Er verdampft und bildet durch Einwirkung auf die glühenden Kohlen den Schwefelkohlenstoff. Dieser geht durch mehrere Condensatoren hindurch und setzt sich in dem Wasser ab. Die nicht condensirten oder nicht condensirbaren Gase entweichen durch die Röhre *i* des letzten Condensators in die Luft. Es ist nothwendig, von Zeit zu Zeit die Retorte von Asche u. s. w. zu reinigen, zu welchem Behufe das Feuer gedämpft und die Operation ganz allmälig wieder in Gang gebracht werden muss. Die Retorten müssen anfangs gelinde, dann nach und nach bis zur intensivsten Rothglühhitze geheizt werden.

Den Schwefel führt man von Viertelstunde zu Viertelstunde in Papierpacketen ein. Die Quantität desselben richtet sich nach der Temperatur; bei einer mässig intensiven Hitze kann man 5 Kilogr. Schwefel auf jede Retorte rechnen. In diesem Falle ist der Kohleninhalt der Retorten alle sechs Stunden zu erneuern. Hierzu unterbricht man eine Stunde lang das Zugeben von Schwefel, damit derjenige Schwefel, welcher sich noch am Boden der Retorte befindet, Zeit hat zu verdampfen; dann öffnet man den Retortendeckel und füllt die Retorte bis oben mit Kohle, worauf man schliesst und eine Stunde lang feuert, ehe man wieder Schwefel zusetzt.

Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff muss, wie bereits gesagt wurde, rectificirt werden, da er 10 bis 12 Proc. Schwefel aufgelöst enthält. Nachdem der Rectifikationsapparat zu zwei Drittheilen mit Schwefelkohlenstoff gefüllt ist, giesst man einige Liter Natronlösung

oder Chlorwasser oder auch Chlorkalklösung darauf, wodurch der Schwefelwasserstoff, welcher ebenfalls in dem rohen Schwefelkohlenstoff enthalten ist, zerstört werden soll. Die Rectifikation in dem beschriebenen Apparat erfolgt dadurch, dass man Wasserdampf von 1 Atmosphäre unter die Blase leitet. Der Schwefelkohlenstoff geräth dadurch ins Kochen, verdichtet sich in dem Kühlrohr und fliesst von da in das Reservoir, indem er durch ein Bleirohr geht, an welchem die Oeffnung zum Entweichen der Luft angebracht ist. Man setzt die Operation bis zum Abkühlen des Helms fort und leitet dann Wasserdampf in die Blase, welcher den Rest der Schwefelkohlenstoffdämpfe austreibt. Die Operation ist beendet, wenn das Helmrohr recht heiss geworden ist, was das Zeichen der Gegenwart von Wasserdampf ist. Um den Schwefelkohlenstoff in den Condensationsgefässen vor der Verdunstung zu schützen, erhält man ihn unter einer Schicht Wasser von 20—30 Centim. Höhe.

Wegen der hohen Temperatur, welche die Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs erfordert, kann die Operation nicht unterbrochen, sondern muss Tag und Nacht fortgesetzt werden; auch muss man so viel als möglich immer dieselbe Hitze zu erhalten suchen, damit die Retorten nicht zerspringen.

§. 232.

Sehr beachtenswerth ist endlich auch der von G. Gérard (Mitbesitzer der grossen Kautschukfabrik von Aubert, Gérard u. Comp. in Grenelle bei Paris und zu Harburg in der Provinz Hannover) con-

Fig. 129.

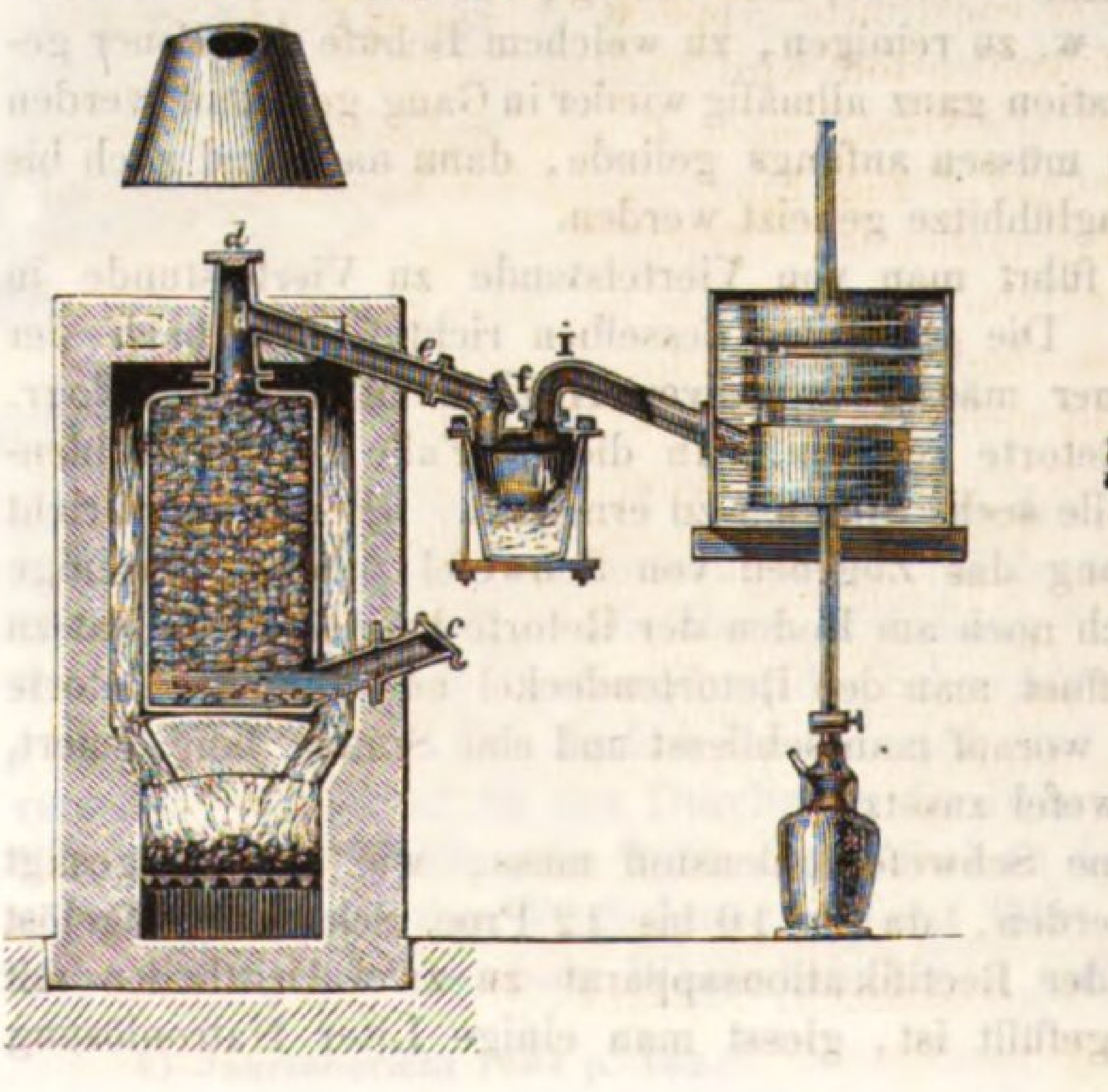
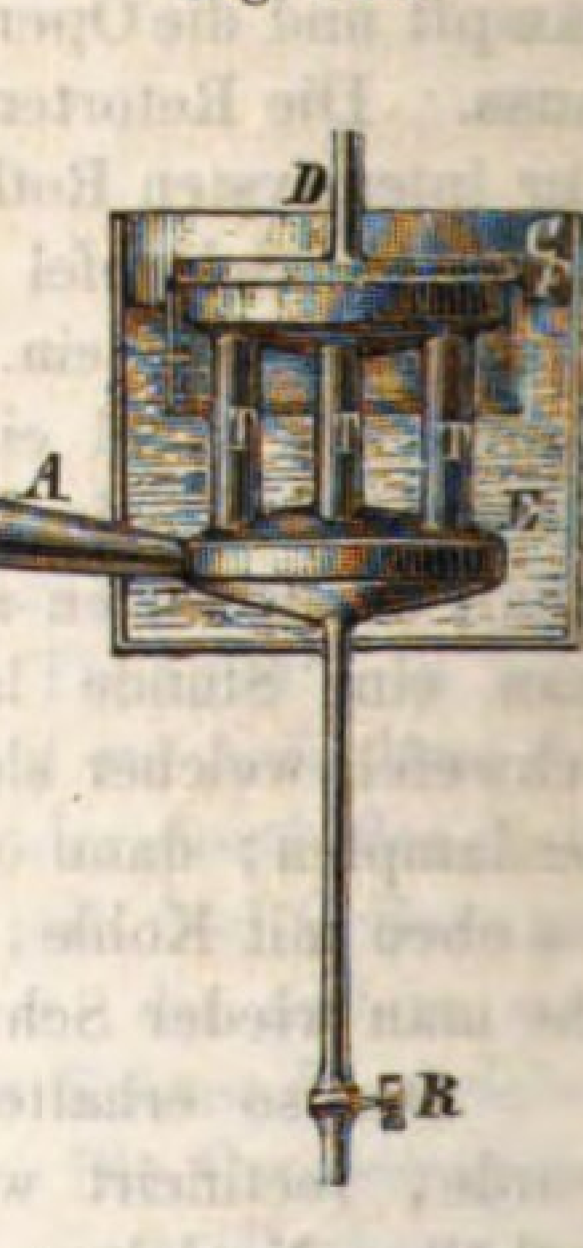


Fig. 130.



struirte Apparat zur fabrikmässigen Darstellung des Schwefelkohlenstoffs. Fig. 129 zeigt den vertikalen Durchschnitt des Apparates, Fig. 130 den Durchschnitt des Condensators. *a* ist ein gusseisernes Gefäss von 2 Meter Höhe und einer Weite von 0,4 auf 1 Meter. *c* ist die mit Klappe versehene Röhre zum Eintragen des Schwefels, *d* eine Aufsetzröhre und mit einem Deckel verschliessbar. Das Blechrohr *e* mit dem Tubulus *f* führt die Dämpfe in den Recipienten *h* und von da in den Condensator, dessen verbesserte Einrichtung aus Fig. 130 sich ergiebt. Die nicht condensirten Gase entweichen durch *D*, während der Schwefelkohlenstoff bei *R* abgelassen wird. Das Gefäss *a* wird mit 7 Hektoliter Kohlenklein beschickt, in lebhafte Rothglut versetzt und dann durch *c* Schwefel zugesetzt (alle drei Minuten 1375 Grm.). Der in dem Gefässe *h* herauskrystallisirte Schwefel wird alle 24 Stunden entfernt. Man erhält in 24 Stunden 200 Liter (= 258 Kilogr.) Schwefelkohlenstoff (auf 217 Kilogr. consumirten Schwefels).

Wie W. Stein[1]) gezeigt, entstehen Verluste an Schwefelkohlenstoff, wenn der Apparat nicht fortwährend mit Kohle gefüllt erhalten wird[2]).

§. 233.

β) Raffination des rohen Schwefelkohlenstoffs. Die Rectifikation des rohen Produktes bezweckt die Beseitigung des in dem Schwefelkohlenstoff aufgelösten Schwefels (10—12 Proc.) und die Entfernung von Schwefelwasserstoff und ähnlicher übelriechender Körper.

Ausser den oben (Seite 631) beschriebenen Rectifikationsapparaten ist der von Bonière[3]) construirte Apparat (Fig. 131) sehr zweckdienlich. Der Schwefelkohlenstoff wird in den Behälter *H* gebracht, welcher mit einem gläsernen Niveauzeiger *J*, einer mit einem Schraubenstöpsel versehenen Mündung *I* zum Eingiessen des Schwefelkohlenstoffs und einem Lufthahn *K* versehen ist. Durch das Rohr *P*, an welchem ein Glasrohr P^1 und ein Hahn *M* angebracht ist, lässt man den Schwefelkohlenstoff in das Wasserbad eines Destillirapparates A^1 B^1 fliessen. Dieser Apparat steht mit mehreren ähnlichen Apparaten *A*, *B*, welche ebenso viele Wasserbäder bilden, in Verbindung. Die Verbindung der einzelnen Apparate mit einander wird, ebenso wie die Verbindung des letzten Apparates mit der Kühlschlange *S*, durch bogenförmige Röhren *F* bewirkt. Die Wasserbäder werden mittelst Wasserdampf erhitzt, welcher durch das Rohr *C* herbeiströmt und von diesem Rohre aus durch die Zweigröhren C^1 in die Gehäuse B^1, *B* tritt; jede Zweigröhre ist

1) Polyt. Centralbl. 1869 p. 392.

2) Den von A. H. Seyfferth construirten Apparat zur Fabrikation von Schwefelkohlenstoff siehe Jahresbericht 1858 p. 128.

3) Jahresbericht 1860 p. 175.

mit einem Hahn versehen, damit man die Lebhaftigkeit der Verdunstung in dem betreffenden Apparat je nach Umständen vergrössern oder ver-

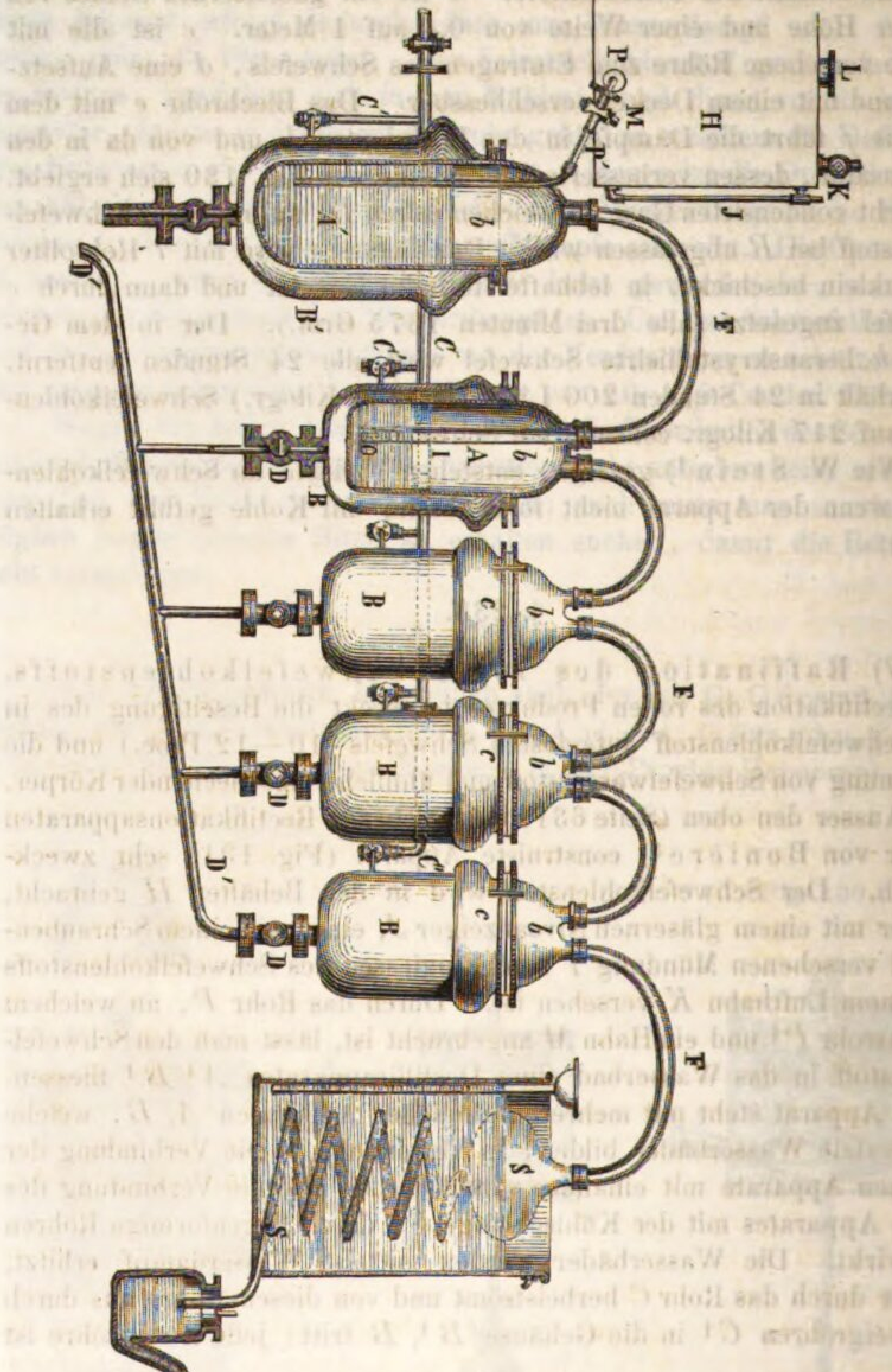


Fig. 131.

ringern könne. Die eigentlichen Wasserbäder A befinden sich in den Gehäusen und sind mit Deckeln b versehen, in denen bei jedem Apparat (mit Ausnahme des ersten, A^1, welcher nur eine Röhre hat) zwei Röhren

stecken. Diejenige dieser Röhren, welche mit dem in der Reihe vorhergehenden Apparat communicirt, steht in jedem Gefäss *A* mit einer Röhre *I* in Verbindung, welche am unteren Ende mit vielen kleinen Löchern *O* versehen ist und bis an den Boden des Wasserbades reicht. Die von dem letzten Apparat ausgehende Röhre schliesst sich an die Kühlschlange an. Die Deckel sind durch Ohren und Schraubenbolzen mit den Behältern *B* dicht verbunden. Letztere sind ausserdem mit Thermometern *c*, an denen man die im Innern herrschende Temperatur beobachtet, und mit Tubulaturen *D*, durch welche man das aus der Verdichtung des Dampfes hervorgehende Wasser in die Röhre D^1 abfliessen lässt, versehen.

Bei der Benutzung dieses Apparates öffnet man den Hahn *M*, worauf der Schwefelkohlenstoff in den Behälter A^1 fliesst, welcher concentrirte Kalilauge enthält, die auf 60 bis 65° C. erwärmt ist. In Folge der Erwärmung destillirt er aus diesem ersten Behälter ab und gelangt nach und nach durch die ganze Reihe von Apparaten *A*. Diese Apparate enthalten theils alkalische Stoffe, theils Lösungen von Blei-, Kupfer-, Eisensalzen u. s. w. Die Zahl der Apparate wird je nach Umständen grösser oder geringer genommen. Nachdem der Schwefelkohlenstoff die sämmtlichen Apparate *A* durchströmt hat, verdichtet er sich in dem Kühlrohr *S* und sammelt sich in einer Vorlage, welche die Form einer Florentiner Flasche hat, unter destillirtem Wasser an. Durch diese Behandlung wird der Schwefelwasserstoff aus dem Schwefelkohlenstoff vollständig entfernt und man erhält diesen als ein ätherartiges Liquidum, welches chloroformähnlich riecht, ein weit kräftigeres Lösungsvermögen als der gewöhnliche Schwefelkohlenstoff des Handels besitzt und ohne irgend eine Spur von Rückstand verdunstet.

Trotz der sorgfältigsten Kühlung erhält man niemals diejenige Quantität Schwefelkohlenstoff, welche man der Rechnung nach aus dem angewandten Gewicht Schwefel erhalten sollte, der Grund davon liegt nicht nur in der unvermeidlichen Verflüchtigung eines Theils des Schwefelkohlenstoffs während der Darstellung und Rectifikation, sondern auch wahrscheinlich in der gleichzeitigen Bildung von Einfach-Schwefelkohlenstoff (CS dem Kohlenoxyd entsprechend), welcher neben dem gewöhnlichen Zweifach-Schwefelkohlenstoff sich namentlich dann bildet, wenn es an Schwefel gebricht.

Man hat in neuerer Zeit wiederholt die Frage aufgeworfen, ob es nicht möglich sei, den Schwefelkohlenstoff als metallurgisches Nebenprodukt bei der Ausbringung gewisser Metalle aus kiesigen Erzen zu gewinnen, da gewisse Schwefelmetalle, wie Zinkblende, Grauspiessglanzerz, Zinnober, Bleiglanz, vielleicht auch Kupferkies (nach Sussex[1])), beim Glühen mit Kohle in verschlossenen Gefässen sicher den Schwefel

1) Vergl. B. Kerl, Hüttenkunde, 1863 II p. 475.

ganz oder zum Theil in Gestalt von Schwefelkohlenstoff abgeben werden, z. B.

$$\left.\begin{array}{l}2\,SbS_3\\3\,C\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l}2\,Sb\\3\,CS_2\end{array}\right.$$

Die von Cl. Winkler (in Pfannenstiel bei Aue) in dieser Richtung angestellten Versuche haben jedoch bis jetzt keine befriedigenden Resultate geliefert.

§. 234.

Anwendung des Schwefelkohlenstoffs.

Bis auf die neuere Zeit stand der technischen Anwendung des Schwefelkohlenstoffs der hohe Preis desselben im Wege. Dass er in der Technik wichtige Benutzung finden werde, ist schon von dem Entdecker Lampadius vorhergesehen worden, der ihn unter Anderem zur Bereitung von Firnissen (Bernstein- und Mastixfirniss), von Kitten und zur Bearbeitung von Kautschuk vorschlug [1]). Im Jahre 1828 kostete das Kilogramm Schwefelkohlenstoff noch $24\frac{1}{2}$ fl. Gegenwärtig (1870) kostet es 20—24 Kreuzer. Der eigentliche Urheber der industriellen Verwendung ist der Engländer Jesse Fisher (1843) in Birmingham. In seine Fusstapfen traten später E. Deiss, Seyfferth (in Braunschweig) u. A.

Bis zum Jahre 1850 bestand die einzige technische Anwendung des Schwefelkohlenstoff im Vulkanisiren und zum Lösen von Kautschuk. Seit dieser Zeit hat dagegen dieser Körper unzählige Anwendungen gefunden, z. B. 1) zum Extrahiren des Knochenfettes aus solchen Knochen, die zur Bereitung von Knochenkohle dienen sollen (es lassen sich auf diese Weise 10—12 Proc. Fett gewinnen); 2) zum Ausziehen des Oels aus den Oelsamen und Oliven, man stellt bereits auf diese Weise grosse Mengen Olivenöl, Rüböl, Leinöl, Hanföl, Sesamöl, Palmöl, Baumwollöl dar; 3) zum Extrahiren von Schwefel aus schwefelhaltiger Erde (nach dem Verfahren von Moussu) und von Bitumen aus bituminösen Gesteinen; 4) zum Entfetten der Wolle, der Wollgewebe, der Maschinenputzlappen (nach dem Patent von Seyfferth vom Jahre 1857); 5) zum Extrahiren der Gewürze (lösliche Gewürze, *épices solubles* nach dem Verfahren von Bonière [2]) in Rouen); zur Fabrikation von Blutlaugensalz (nach Gélis [3])) und von Schwefelcyanammon behufs der Darstellung der *Serpents de Pharaon;* 7) zur Bereitung des *Fenian Fire* oder *Liquid Fire*, einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, womit Brandgeschosse für gezogene Geschütze gefüllt werden;

1) Lampadius (1828), Journal f. techn. u. ökonom. Chemie L p. 117.
2) Jahresbericht 1860 p. 444.
3) Jahresbericht 1862 p. 283; 1863 p. 320.

8) bei der galvanischen Versilberung setzt man dem Silberbade eine kleine Menge Schwefelkohlenstoff zu, um sofort einen glänzenden Ueberzug zu erhalten; 9) zum Tödten der Ratten, der Motten, der Kornwürmer wird der Schwefelkohlenstoff mit grossem Erfolg angewendet; 10) zum Betriebe von Dampfmaschinen. Nach den Aeusserungen von A. H. Seyfferth[1]) können alle Systeme von Dampfmaschinen mit oder ohne Expansion mit dem (schon bei 46° C. siedenden) Schwefelkohlenstoff betrieben werden. Die Construktion verlangt keine wesentliche Aenderung, nur muss, da Schwefelkohlenstoff Fett und Oel mit grosser Leichtigkeit löst, die Garnitur der Stopfbüchse mit Wasser und nicht mit Fett dicht gemacht werden.

§. 235.
Das Schwefelchlorür.

Das Schwefelchlorür (Chlorschwefel, chlorure de soufre) ClS_2 (mit 62,7 Th. Schwefel und 37,3 Th. Chlor) ist eine Verbindung, welche man in neuerer Zeit zum Vulkanisiren des Kautschuks angewendet hat. Es bildet eine rothgelbe ölartige Flüssigkeit von 1,68 spec. Gewicht und erstickendem Geruch, raucht an der Luft und siedet bei 144°. Sie ist schwerer als Wasser und zersetzt sich, damit zusammengebracht, sehr bald in schweflige Säure, Salzsäure, etwas Schwefelsäure und Schwefel. Das Schwefelchlorür ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel. Rapsöl wird durch Schwefelchlorür in eine kautschukähnliche Masse übergeführt, Leinöl in Firniss verwandelt[2]).

Man erhält das Schwefelchlorür, indem man gewaschenes und (durch Schwefelsäure und Chlorcalcium) getrocknetes Chlorgas durch geschmolzenen und bis auf 125 bis 130° erhitzten Schwefel leitet. Es entsteht sofort Schwefelchlorür, welches mit fortgerissenen Schwefeldämpfen in eine abgekühlte Vorlage destillirt. Um das so erhaltene Schwefelchlorür von dem mechanisch beigemengten Schwefel zu befreien, wird es destillirt, wobei Schwefel zurückbleibt.

1) Jahresbericht 1858 p. 129 u. R. Wagner, Technol. Studien in Paris, Leipzig 1868 p. 6.

2) Jahresbericht 1859 p. 590.

IX. Technik des Chlors und der Chlorverbindungen.

Die Salzsäure.

§. 236.

Die Salzsäure oder Hydrochlorsäure (acide hydrochlorique ou chlorhydrique, *hydrochloric acid*) ist eine Auflösung von salzsaurem oder chlorwasserstoffsaurem Gas (ClH) in Wasser und wird durch Erhitzen von Kochsalz mit englischer Schwefelsäure, meist als Nebenprodukt der Sodafabrikation (vergl. Seite 235) dargestellt. Bei Anwendung gleicher Aequivalente und bei gewöhnlicher Temperatur entsteht zuerst zweifach-schwefelsaures Natrium, so dass demnach nur die Hälfte des Kochsalzes sich zersetzt:

Kochsalz 2 NaCl Schwefelsäure $2\,SO_3, HO$	geben	Zweifach-schwefels. Natrium $2\,SO_3, NaO, HO$ Salzsäure ClH und Kochsalz ClNa.

Erhitzt man aber fast bis zum Glühen, so wird auch die zweite Hälfte des Kochsalzes zersetzt und es bleibt neutrales schwefelsaures Natrium zurück. Will man daher grössere Mengen reiner Salzsäure bei niedriger Temperatur darstellen, so wird man immer anstatt eines Aequivalentes zwei Aequivalente Schwefelsäure anzuwenden haben.

Die Fabrikation der Salzsäure im Grossen geschieht entweder in Glasretorten, gusseisernen Cylindern oder besonderen Oefen. Die anzuwendenden Retorten sind von grünem Glase, mit Thon beschlagen und stehen in einem Galeerenofen; die Hälse münden in eine leere Vorlage, in welcher sich die mit übergerissenen Schwefelsäuretröpfchen absetzen. Von dieser Vorlage führt ein Bleirohr in eine zur Hälfte mit Regenwasser angefüllte zweite Vorlage, aus welcher das nicht absorbirte salzsaure Gas in eine dritte und vierte Vorlage geleitet wird. Zur Herstellung von grösseren Mengen von Salzsäure wendet man entweder gusseiserne cylindrische Gefässe an (wie sie Seite 233 Fig. 40, 41 u. 42 abgebildet und beschrieben sind), oder, wie es jetzt durchweg der Fall

ist, Sulfatöfen (vergl. Seite 236), bei denen vollständige Condensation des salzsauren Gases [1]) ein Haupterforderniss ist (vergl. Seite 242).

Um Wiederholungen zu vermeiden, verweisen wir auf das bei Gelegenheit der Sodafabrikation (Seite 232 bis 245) Gesagte.

Man erhält die Salzsäure ferner durch Behandeln von Chlormagnesium mit überhitzten Wasserdämpfen ($MgCl + HO = MgO + ClH$) und bei der Darstellung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure durch Wasser und Chlor ($SO_2 + 2HO + Cl = SO_3, HO + ClH$; vergl. Seite 615).

§. 237.

Die Salzsäure ist eine farblose, häufig durch Eisenchlorid gelblich gefärbte Flüssigkeit, die Chlor, schweflige Säure und Schwefelsäure enthalten kann. Chlorhaltig ist die Salzsäure, wenn die zu ihrer Fabrikation angewendete Schwefelsäure Salpetersäure enthielt, schweflige Säure enthält sie, wenn organische Substanzen das Gemenge in der Retorte verunreinigten. Zur fabrikmässigen Darstellung von reiner Salzsäure, die frei ist von Eisen, Chlor und Schwefelsäure, ist nach P. W. Hofmann [2]) (in Dieuze) folgender Weg sehr zu empfehlen. Er besteht einfach darin, dass man die Condensationsgefässe in der Sulfatfabrikation (vergl. Seite 236) etwas abändert. In Dieuze, wie in vielen andern chemischen Fabriken, condensirt man die Salzsäure in Flaschen von ca. 200 Liter Inhalt, von denen an jeden Sulfatofen etwa 60 angebracht sind. Diese Flaschen stehen unter einander in doppelter Verbindung: nämlich oben um das Gas, und in der Mitte um die Flüssigkeit circuliren zu lassen. Man unterbrach anfangs diese letztere Verbindung für die letzten zehn Flaschen und füllte sie bis zu einem Dritttheil ihres Inhalts mit destillirtem Wasser. Es ergab sich aber, dass gerade die letzten Flaschen die grössten Mengen Schwefelsäure enthielten. Später angestellte Versuche ergaben, dass wasserfreie Schwefelsäure, welche gasförmig über Wasser geleitet wird, von demselben nur mit Schwierigkeit absorbirt wird. Man musste sich deshalb zur fabrikmässigen Darstellung reiner Salzsäure nach einem anderen Wege umsehen. Folgendes führte zum Ziele. Man füllt ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel bis auf ein Drittel seines Volums mit roher Salzsäure und lässt durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsäure von 1,848 spec. Gewicht hinzufliessen. Es entweicht sofort Salzsäuregas, das in einer Woulff'schen Flasche gewaschen und in einem Gefäss mit destillirtem Wasser absorbirt wird. Die Salzsäureentwickelung ist sehr regelmässig

1) Ueber die Condensation der Salzsäure in England und Frankreich siehe Lunge, Jahresbericht 1868 p. 226 und Balard, Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 42—76.

2) Jahresbericht 1868 p. 225.

und von geringer Wärmeentwickelung begleitet. Sie hört erst dann auf, wenn die Schwefelsäure das spec. Gewicht 1,566 erreicht hat. Die zu Grunde liegende Reaktion besteht einfach darin, dass die concentrirte Schwefelsäure der Salzsäure Wasser entzieht und sie als Gas entwickelt. Da bei dieser Darstellungsweise kein anderer Verlust eintritt als derjenige, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure von 1,848 auf das spec. Gewicht 1,566 veranlasst, so lassen sich die Kosten derselben leicht berechnen. Die verdünnte Schwefelsäure enthält nur 0,32 Proc. Salzsäure. Sie kann deshalb entweder concentrirt oder zur Fabrikation von schwefelsaurem Natron benutzt werden. Die Kosten der Concentration einer Säure vom spec. Gewicht 1,566 auf eine solche vom spec. Gewicht 1,848 betragen 1 Franc für 100 Kilogr.; und da 100 Kilogr. Schwefelsäure 40 Kilogr. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,181 liefern, so beträgt der Kostenpreis der reinen Salzsäure somit nur 2,5 Frcs. pro 100 Kilogr. mehr als der Werth der rohen Salzsäure.

Die Salzsäure ist eine der stärksten Mineralsäuren und steht im Allgemeinen nur der Schwefelsäure an Stärke nach. Bei 20° kann das Wasser das 475fache seines Volumens an chlorwasserstoffsaurem Gase absorbiren, die alsdann gesättigte Lösung enthält 42,85 Proc. Chlorwasserstoffgas und hat ein spec. Gewicht von 1,21.

Folgende Tabelle zeigt das specifische Gewicht der Salzsäure von verschiedener Concentration und den Gehalt derselben an reinem chlorwasserstoffsaurem Gase, sowie die entsprechenden Grade nach Baumé und Twaddle:

Spec. Gewicht.	Grade nach Baumé.	Grade nach Twaddle.[1]	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Grade nach Baumé.	Grade nach Twaddle.	Säure-procente.
1,21	26	42	42,85	1,10	14,5	20	20,20
1,20	25	40	40,80	1,09	12	18	18,18
1,19	24	38	38,88	1,08	11	16	16,16
1,18	23	36	36,36	1,07	10	14	14,14
1,17	22	34	34,34	1,06	9	12	12,12
1,16	21	32	32,32	1,05	8	10	10,10
1,15	20	30	30,30	1,04	6	8	8,08
1,14	19	28	28,28	1,03	5	6	6,06
1,13	18	26	26,26	1,02	3	4	4,04
1,12	17	24	24,24	1,01	2	2	2,02
1,11	15,5	22	22,22				

Nach Ure entspricht das specifische Gewicht der wässerigen Salzsäure dem Gehalt derselben an Chlor und chlorwasserstoffsaurem Gase in folgender Weise:

1) Die Grade der in England üblichen Twaddle'schen Aräometerscala bieten bei der Salzsäure den beachtenswerthen Umstand dar, dass die Grade nach Twaddle ziemlich genau mit den Säureprocenten zusammenfallen.

Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Chlor-wasserstoff-saures Gas.	Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Chlor-wasserstoff-saures Gas.
1,2000	39,675	40,777	1,1000	19,837	20,388
1,1982	39,278	40,369	1,0980	19,440	19,980
1,1964	38,882	39,961	1,0960	19,044	19,572
1,1946	38,485	39,554	1,0939	18,647	19,165
1,1928	38,089	39,146	1,0919	18,250	18,757
1,1910	37,692	38,738	1,0899	17,854	18,349
1,1893	37,296	38,330	1,0879	17,457	17,941
1,1875	36,900	37,923	1,0859	17,060	17,534
1,1857	36,503	37,516	1,0838	16,664	17,126
1,1846	36,107	37,108	1,0818	16,267	16,718
1,1822	35,707	36,700	1,0798	15,870	16,310
1,1802	35,310	36,292	1,0778	15,474	15,902
1,1782	34,913	35,884	1,0758	15,077	15,494
1,1762	34,517	35,476	1,0738	14,680	15,087
1,1741	34,121	35,068	1,0718	14,284	14,679
1,1721	33,724	34,660	1,0697	13,887	14,271
1,1701	33,328	34,252	1,0677	13,490	13,863
1,1681	32,931	33,845	1,0657	13,094	13,456
1,1661	32,535	33,437	1,0637	12,697	13,049
1,1641	32,136	33,029	1,0617	12,300	12,641
1,1620	31,746	32,621	1,0597	11,903	12,233
1,1599	31,343	32,213	1,0577	11,506	11,825
1,1578	30,946	31,805	1,0557	11,109	11,418
1,1557	30,550	31,398	1,0537	10,712	11,010
1,1537	30,153	30,990	1,0517	10,316	10,602
1,1515	29,757	30,582	1,0497	9,919	10,194
1,1494	29,361	30,174	1,0477	9,522	9,786
1,1473	28,964	29,767	1,0457	9,126	9,379
1,1452	28,567	29,359	1,0437	8,729	8,971
1,1431	28,171	28,951	1,0417	8,332	8,563
1,1410	27,772	28,544	1,0397	7,935	8,155
1,1389	27,376	28,136	1,0377	7,538	7,747
1,1369	26,979	27,728	1,0357	7,141	7,340
1,1349	26,583	27,321	1,0337	6,745	6,932
1,1328	26,186	26,913	1,0318	6,348	6,524
1,1308	25,789	26,505	1,0298	5,951	6,116
1,1287	25,392	26,098	1,0279	5,554	5,709
1,1267	24,996	25,690	1,0259	5,158	5,301
1,1247	24,599	25,282	1,0239	4,762	4,893
1,1226	24,202	24,874	1,0220	4,365	4,486
1,1206	23,805	24,466	1,0200	3,968	4,078
1,1185	23,408	24,058	1,0180	3,571	3,670
1,1164	23,012	23,650	1,0160	3,174	3,262
1,1143	22,615	23,242	1,0140	2,778	2,854
1,1123	22,218	22,834	1,0120	2,381	2,447
1,1102	21,822	22,426	1,0100	1,984	2,039
1,1082	21,425	22,019	1,0080	1,588	1,631
1,1061	21,028	21,611	1,0060	1,191	1,124
1,1041	20,632	21,203	1,0040	0,795	0,816
1,1020	20,235	20,796	1,0020	0,397	0,408

Die Salzsäure findet in der Industrie mannichfache Anwendung; die unreinste Säure, welche sich bei der Darstellung in den ersten Vorlagen absetzt, dient zur Darstellung des Chlorkalks und anderer unterchlorigsaurer Salze. Sie wird ferner angewendet zur Fabrikation des Salmiaks, des Zinnsalzes, des Chlorantimons, der Stearinsäure, des Leims und des Phosphors, zum Wiederbeleben der Knochenkohle in den Rübenzuckerfabriken [1]), in der Bleicherei als Ersatzmittel der Schwefelsäure, zur Ueberführung des Rohrzuckers in intervertirten Zucker (d. h. in ein gährungsfähiges Gemenge von Dextrose und Levulose), bei der Verarbeitung der Rübenmelasse auf Spiritus, zuweilen zur Darstellung der Kohlensäure bei der Fabrikation künstlicher Mineralwässer, zum Reinigen von eisenhaltigem Sand in der Glasfabrikation, zur Beseitigung des Kesselsteins in den Dampfkesseln, zur Darstellung des Königswassers, zur hydrometallurgischen Gewinnung des Kupfers, Wismuths, Zinks, Kadmiums und Nickels, zur Entfernung der Phosphorsäure aus gewissen Eisenerzen, zum Ablöschen und Reinigen des Koks, zur Herstellung von feuerfestem Thon, zur Zersetzung der Kalkseife in der Baumwollindustrie, nämlich zur Zersetzung der Kalkseife, die sich beim Beuchen der mit Fett imprägnirten Baumwollgewebe bildet, endlich zur Schwefelregeneration aus den Sodarückständen.

Früher versendete man die Salzsäure in Glasballons oder Steinzeugkruken, welche oft mehr Werth hatten als die Säure selbst; jetzt benutzt man in England zur Versendung Fässer, welche inwendig mit einer $^1/_4$ Zoll dicken Schicht von Guttapercha überzogen sind.

1) Der Salzsäureverbrauch einer Rübenzuckerfabrik, welche 180,000 Ctr. Rüben in der Campagne verbraucht, beträgt mindestens 400—500 Ballons.

Der Chlorkalk[1]).

§. 238.

Der **Chlorkalk** (chlorure de chaux, *chloride of lime, bleaching powdre*), eines der wichtigsten Produkte der gesammten chemischen Fabrikindustrie, wurde im Jahre 1799 zuerst von Ch. Tennant in Glasgow fabrikmässig dargestellt. Fast durchweg bildet seine Fabrikation einen Nebenzweig der Sodagewinnung nach Leblanc's Process.

Er entsteht durch die Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Kalkhydrat.

Die Fabrikation des Chlorkalks zerfällt

α) in die Darstellung von Chlorgas;

β) in die partielle Sättigung von Kalkhydrat mit Chlorgas.

α) Das Chlor wird entweder aus Kochsalz (oder Chlorkalium oder Chlormagnesium) oder aus Salzsäure, oder endlich aus gewissen Chlormetallen wie Kupferchlorid, erhalten. Man kann die Methoden der Chlorgasdarstellung eintheilen in solche, die

α) mit, und β) in solche, die ohne Braunstein

ausgeführt werden.

α) Chlordarstellung mit Braunstein. Wie Bd. I p. 240 erörtert, ist der Braunstein des Handels meist ein durch Aufbereitung erhaltenes Gemenge von Pyrolusit (MnO_2) mit Hausmannit (Mn_2O_3, MnO), Braunit (Mn_2O_3) und anderen Manganerzen. Je mehr er Mangansuper-

1) Literatur: A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 33—38 (auch Monit. scientif. 1863 p. 601); A. von Schrötter, Oesterreich. Bericht über die Londoner Ausstellung 1862, Wien 1863 p. 66; Balard, Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 46; Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 I p. 77; Ad. Wurtz, Dictionnaire de chimie, Paris 1869 Vol. II p. 860; Varrentrapp, Handwörterbuch der Chemie, Braunschweig 1859 II p. 1108; J. G. Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation, Braunschweig 1860 p. 134; C. Schrader, Jahresbericht 1863 p. 264; W. H. v. Kurrer, Die Kunst Stoffe zu bleichen, Nürnberg 1831 p. 51; Nürnberg 1838 p. 1; Gay-Lussac, Annal. de Chimie et de Phys. (3) V p. 273; Journ. f. prakt. Chemie XXVII p. 1; Fresenius, Jahresbericht 1861 p. 178; J. Kolb, Jahresbericht 1868 p. 207; A. Bobierre, Jahresbericht 1868 p. 213; Scheurer-Kestner, Jahresbericht 1868 p. 216.

oxyd enthält (vergl. die Braunsteinprobe a. a. O. p. 241), desto werthvoller ist er für die Zwecke der Chlorkalkbereitung.

Mit Hülfe von Braunstein erhält man Chlorgas auf fünferlei Weise, nämlich

1) indem man Kochsalz, das durch Schwefelsäure in Glaubersalz verwandelt werden soll, mit Braunstein mengt und das Gemenge stark erhitzt:

Kochsalz CaCl	= 58,5	geben	Glaubersalz NaO, SO_3	= 71
Braunstein MnO_2	= 43,6		Manganvitriol MnO, SO_3	= 75,6
Schwefelsäure $2\,SO_3, HO$	= 98		Chlor Cl	= 35,5
			Wasser 2 HO	= 18
	200,1			200,1

In sehr vielen Sodafabriken wendet man zur Chlordarstellung Braunstein und Salzsäure oder Braunstein, Schwefelsäure und Salzsäure an:

2) Braunstein MnO_2	= 43,6	geben	Chlor Cl	= 35,5
Salzsäure 2 ClH	= 73		Manganchlorür MnCl	= 63,1
			Wasser 2 HO	= 18
	116,6			116,6

3) Braunstein MnO_2	= 43,6	geben	Chlor Cl	= 35,5
Salzsäure ClH	= 36,5		Manganvitriol MnO, SO_3	= 75,6
Schwefels. SO_3, HO	= 49		Wasser 2 HO	= 18
	129,1			129,1

In früherer Zeit häufiger als gegenwärtig benutzte man zur Chlorentwickelung Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure und mischt die Materialien in einem solchen Verhältnisse, dass Chlorgas, zweifach-schwefelsaures Natron und Manganvitriol das Resultat des Processes sind:

4) Kochsalz NaCl	= 58,5	geben	Zweifach-schwefelsaures Natron $NaO, 2SO_3, HO$	= 120
Braunstein MnO_2	= 43,6		Manganvitriol MnO, SO_3	= 75,6
Schwefelsäure $3\,SO_3, HO$	= 147		Chlor Cl	= 35,5
			Wasser HO	= 9
	249,1			249,1

5) Nach der Methode von Clemm [1]) soll man den Braunstein mit Chlormagnesium zersetzen. Rohe Chlormagnesiumlauge (vergl. Seite 453) wird bis auf 44° B. (= 1,435 spec. Gewicht) eingedickt und mit soviel Braunsteinpulver gemischt, dass die Mischung auf je 1 Aeq. Superoxyd ungefähr 2 Aeq. Chlormagnesium enthält. Die erkaltete und erstarrte Mischung wird nun in kleinen Stücken der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf (von 200—300 C.) ausgesetzt. Das sich entwickelnde Chlorgas leitet man durch einen mit Braunsteinstückchen gefüllten

1) Jahresbericht 1864 p. 180.

Apparat, in welchem die dem Chlorgase beigemengten Wasser- und Salzsäuredämpfe zurückbleiben, so dass aus demselben nur reines Chlorgas sich entwickelt.

Nach der Methode von C. Binks und Macqueen, die im Princip mit der von Clemm zusammenfällt, zersetzt man 1 Aeq. Manganchlorür durch 1 Aeq. gebrannte Magnesia, treibt durch die Flüssigkeit erwärmte Luft, wodurch, wie der Urheber der Methode meint, das sich ausscheidende Manganoxydul zu Mangansuperoxyd oxydirt wird, und fügt noch 1 Aeq. Chlormagnesium hinzu. Hierdurch erhält man eine Mischung von 1 Aeq. Mangansuperoxyd und 2 Aeq. Chlormagnesium. Diese giebt beim Eindampfen und Calciniren 2 Aeq. Magnesia und 1 Aeq. Manganchlorür unter Entwickelung von 1 Aeq. Chlor. Wird der Rückstand wieder der Behandlung mit heisser Luft unterworfen und hierauf 1 Aeq. Salzsäure hinzugefügt, so resultirt wieder das Gemisch von 2 Aeq. Chlormagnesium und 1 Aeq. Mangansuperoxyd.

§. 239.

β) Chlordarstellung ohne Braunstein. Von den hier in Betracht kommenden Methoden sind folgende die wichtigeren:

1) das auf Vorschlägen von Mac-Dougal und Rawson beruhende Verfahren von J. Shanks[1]), welches in der grossen chemischen Fabrik von St. Helens in Lancashire eingeführt ist. Nach demselben wird chromsaurer Kalk durch Salzsäure zerlegt, wobei sich Chromchlorid und Chlorcalcium bilden und ein Theil des Chlors frei wird ($2\,CaO, CrO_3 + 8\,HCl = Cr_2Cl_3 + 2\,CaCl + 3\,HO + 3\,Cl$). Aus 158 Th. Chromsäure kann man somit 106 Th. Chlor erhalten. Das hierbei erhaltene Chromchlorid wird mit kohlensaurem Kalk gefällt, abermals durch Glühen mit Kalk in chromsauren Kalk umgewandelt u. s. f. Obwol dieses Verfahren nur unter ganz besonderen Umständen Anwendung finden dürfte, so verdient es doch jedenfalls Beachtung. Eine Schattenseite desselben ist, dass nur $^3/_8$ des Chlors der Salzsäure frei werden, während mit Braunstein $^1/_2$ frei wird[2]).

2) Schlösing's Methode[3]) bezweckt, alles in der Salzsäure enthaltene Chlor zur Ausnutzung zu bringen. Lässt man auf Mangansuperoxyd ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure einwirken, so beobachtet man, dass über einem gewissen Grade der Concentration beim Erwärmen eine Mischung von Chlor mit den röthlichen Produkten des Königswassers entweicht, dass man aber bei geringerem Concentrations-

1) Oesterreich. Bericht über die internationale Ausstellung in London 1862, Wien 1863 p. 66.

2) Das Verfahren der Chlordarstellung mittelst Chromsäure hat Chandelon (Jahresbericht 1864 p. 181) ausführlicher beschrieben.

3) Jahresbericht 1862 p. 235.

grade bis zum Sieden erhitzen kann, ohne ein anderes Gas als Chlor zu erhalten, indem die Salpetersäure sich vollständig mit dem entstandenen Manganoxydul zu salpetersaurem Manganoxydul verbindet, während aus der Salzsäure Chlor und Wasser entsteht. Andererseits bleibt beim Rösten des erhaltenen salpetersauren Manganoxyduls Mangansuperoxyd zurück, während die entweichenden rothen Dämpfe bei Gegenwart von Luft und Wasser wieder Salpetersäure bilden. Das Manganoxyd und die Salpetersäure können demnach, abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten, immer wieder zur Darstellung von Chlor dienen; die Salpetersäure spielt hier, indem sie den Sauerstoff zur Zersetzung der Salzsäure aus der Luft herbeiführt, eine ähnliche Rolle wie bei der Schwefelsäurebereitung. Aus den Versuchen, die von Schlösing angestellt wurden, ergiebt sich, dass bei der Einwirkung einer Mischung, welche in 100 Th. 12 Th. Chlorwasserstoff, 23 Th. Salpetersäure und 65 Th. Wasser enthält, auf überschüssiges Mangansuperoxyd keine Spur von rothen Dämpfen entsteht, vorausgesetzt, dass die Temperatur anfangs nicht zu hoch steigt. Schlösing erhielt bei 2 Versuchen 96 und 90 Proc. der berechneten Chlormenge. Die Zersetzung des salpetersauren Manganoxyduls beginnt bei 150° und verläuft bei 175—180° regelmässig bis zu Ende; das rückständige Oxyd ist ziemlich hart und dicht und sehr reich an Superoxyd (in einem Fall 93,3 Proc. reines Superoxyd neben etwas Kalk und Eisen). Da sich bei der Zersetzung weder Stickstoff noch Stickstoffoxydul bildet, so hängt die vollständige Wiedergewinnung der Salpetersäure nur von der Vollkommenheit der Condensationsmethode ab. Bei Anwendung von Apparaten, welche, wie ein Schlangenrohr, eine Reihe von Flaschen oder ein weites mit Bimsstein erfülltes Rohr, denjenigen der Praxis nachgeahmt waren, und einem Strom kalten Wassers erhielt Schlösing bei einem Verlust von 9 Proc. eine Säure von 34° B. Nach diesen Resultaten erscheint ein Versuch im Grossen wol gerechtfertigt.

3) Nach A. Vogel's[1]) Methode zersetzt man Kupferchlorid in der Wärme, wobei 3 Aeq. Kupferchlorid 1 Aeq. Chlor abgeben (nach Laurens[2]) wäre der Vorgang: $2\,CuCl = Cl + Cu_2Cl$). Das krystallische Kupferchlorid wird mit dem halben Gewicht Sand vermischt, vollständig entwässert und das trockene Gemenge in Thonretorten auf 250—300° erhitzt, wobei das Chlorgas sich entwickelt. Den Rückstand in den Retorten, aus Kupferchlorür-Chlorid bestehend, verwandelt man wieder in Chlorid, indem man ihn in Salzsäure gemischt 12 Stunden lang der Luft aussetzt. Mit dem so regenerirten Chlorid stellt man von Neuem Chlorgas dar. A. Mallet[3]) hat dieses beachtenswerthe Ver-

1) Jahresbericht 1861 p. 177.
2) Jahresbericht 1861 p. 177.
3) Jahresbericht 1867 p. 215; 1868 p. 222.

fahren durch Construktion eines rotirenden Apparates, der zu gleicher Zeit auch zur technischen Sauerstoffdarstellung benutzt werden kann, in die Praxis einzuführen gesucht. 100 Kilogr. Kupferchlorür geben 6 bis 7 Kubikmeter Chlor. Da man, nach Mallet's Angaben [1]), binnen 24 Stunden mindestens 4—5 Operationen auszuführen vermag, so wird man mit 100 Kilogr. Rohmaterial innerhalb dieser Zeit 200—300 Kilogr. Chlorkalk darstellen können.

4) Wenn man nach Péligot 3 Th. Kaliumbichromat mit 4 Th. concentrirter Salzsäure und etwas Wasser so gelinde erwärmt, dass keine Chlorentwicklung stattfindet, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle von zweifach-chromsaurem Chlorkalium $KCl, 2\,CrO_3$, denn:

$$\left.\begin{matrix} KO, 2\,CrO_3 \\ HCl \end{matrix}\right\} \text{geben} \left\{\begin{matrix} KCl, 2\,CrO_3 \\ HO \end{matrix}\right.$$

Diese Krystalle, die nach Geuther [2]) auch als aus 1 Aeq. chromsaurem Chromsuperchlorid, verbunden mit 3 Aeq. Kaliumchromat, bestehend betrachtet werden können, geben nach Gentele [3]) beim Erhitzen bis auf 100° ihr Chlor fast vollständig ab. Der Rückstand kann durch Auflösen in Salzsäure wieder in das ursprüngliche Salz verwandelt werden.

5) Nach Dunlop's Patent vom Jahre 1853 stellt man in der Fabrik von Tennant [4]) in Glasgow das zur Chlorkalkbereitung erforderliche Chlor dar, indem man Schwefelsäure auf ein Gemisch von 3 Aeq. Kochsalz und 1 Aeq. Natronsalpeter einwirken lässt, wobei Chlorgas und Untersalpetersäure sich entwickeln. Die Untersalpetersäure lässt man aus dem Gemenge durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren, welche als nitrirte Schwefelsäure zur Schwefelsäurefabrikation dient. Es bleibt Glaubersalz (oder vielmehr, da man aus praktischen Gründen 6 Aeq. Schwefelsäure verwendet, zweifach-schwefelsaures Natron) zurück. Das nämliche Verfahren ist auch Jumant [5]) patentirt worden.

6) Bei der chlorirenden Röstung der Schwefelmetalle entwickelt sich Chlor. Longmaid [6]) hat nun 1850 ein Verfahren der Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz und Schwefelkies, unter gleichzeitiger Entwickelung von Chlor, angegeben, welches seitdem eine gewisse Berühmtheit erlangt und zahlreiche Nachahmer (Brooman [7]), Mes-

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXXXVIII p. 194.

2) Annal. der Chemie CVI p. 240.

3) Jahresbericht 1860 p. 213; 1861 p. 199.

4) Jahresbericht 1857 p. 105; 1858 p. 122; 1859 p. 150.

5) Oesterreich. Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862, Wien 1863 p. 67.

6) Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung 1851, Berlin 1852 Bd. I p. 266 (Berichterstatter Varrentrapp); Prechtl's Supplemente Bd. II p. 249.

7) Jahresbericht 1857 p. 104.

dach[1]), Macfarlane[2]) u. A.) gefunden hat. Auf das nämliche Princip läuft ein von einem belgischen Chemiker[3]) beschriebenes Chlordarstellungsverfahren hinaus: Man stellt zunächst schwefelsaures Eisenoxyd durch directe Verbindung von Eisenoxyd mit Schwefelsäure dar, mischt dann dieses Sulfat mit Kochsalz und erhitzt das Gemenge in einem Strome trockener Luft, wobei das Kochsalz alles Chlor abgiebt.

7) Nach den Vorschlägen von Oxland[4]) erhält man aus (durch Schwefelsäure getrocknetem) chlorwasserstoffsaurem Gase Chlor, indem man 1 Vol. des trockenen Gases mit 2 Vol. Luft gemischt durch ein glühendes Rohr streichen lässt, wo sich Chlor und Wasser bilden.

8) Nach Maumené endlich erhält man Chlorgas (gemengt mit Stickstoffgas), wenn man ein Gemisch von 1 Th. Salmiak, 3 Th. salpetersaurem Ammoniak und 16 Th. Quarzsand erhitzt ($NH_4Cl + 2\,NH_4O, NO_5 = Cl + 4\,N + 12\,HO$). Der Zusatz von Sand ist nöthig, um einer Explosion vorzubeugen.

§. 240.

Die zur Chlorentwickelung dienenden Gefässe waren in früherer Zeit meist kleinere Blasen, die mit einer Rührvorrichtung versehen und mit einem Mantel umgeben waren, in welchem heisse Wasserdämpfe circulirten. Gegenwärtig wendet man, wenn die Chlorentwickelung aus Salzsäure und Braunstein erfolgen soll, häufig grosse Gefässe aus Steinzeug an, welche mit einer weiten Oeffnung, zum Einfüllen und zum Ausleeren bestimmt, und mit engeren Röhrenabsätzen versehen sind, in welche die Ableitungsröhren zu sitzen kommen. Die Erhitzung geschieht durch Wasserdämpfe. Zu dem Ende setzt man mehrere solche Gefässe in einen Kasten von Holz oder Mauerwerk mit hölzernem Deckel so ein, dass nur die Hälse und aus den Seitenwänden die Ablassröhren hervorragen, wobei die Fugen durch Filz sorgfältig verschlossen sind, um das Entweichen des Wasserdampfes zu hindern, der aus einem Dampfkessel in die Kästen geleitet wird. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis die kleineren Leitungsröhren da heiss zu werden anfangen, wo das Gas in sie eintritt. Fig. 132 zeigt einen solchen Apparat im Durchschnitte. *A* das Chlorentwickelungsgefäss, *a* Oeffnung zum Einfüllen, *b* zur Ableitung des Gases, *c* Ablassrohr, *B* Kasten, worin das Entwickelungsgefäss sitzt und in welchen Wasserdampf geleitet werden kann. Die Hälse *a* und *b* ragen aus dem Deckel hervor; sie sind mit einem Deckel *r* rund herum umgeben, in welchen Thonkitt eingedrückt

1) Jahresbericht 1858 p. 118.
2) Jahresbericht 1864 p. 171.
3) Jahresbericht 1868 p. 222.
4) Annal. der Chemie u. Pharm. LX p. 192.

werden kann, der dann, mit weichem Leder noch überbunden, eine dichte Verschliessung hervorbringt.

Benutzt man dagegen zur Chlorentwickelung Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein, so muss der Apparat eine stärkere Erhitzung gestatten. Fig. 133 zeigt einen hierzu tauglichen Apparat im Durchschnitte. Er besteht theils aus Eisen, theils aus Blei. Der eiserne Theil ist eine flache, kesselförmige Schale mit vorstehendem Rande *a a*, der mit Löchern in kurzen Distanzen durchbohrt ist, um

Fig. 132.

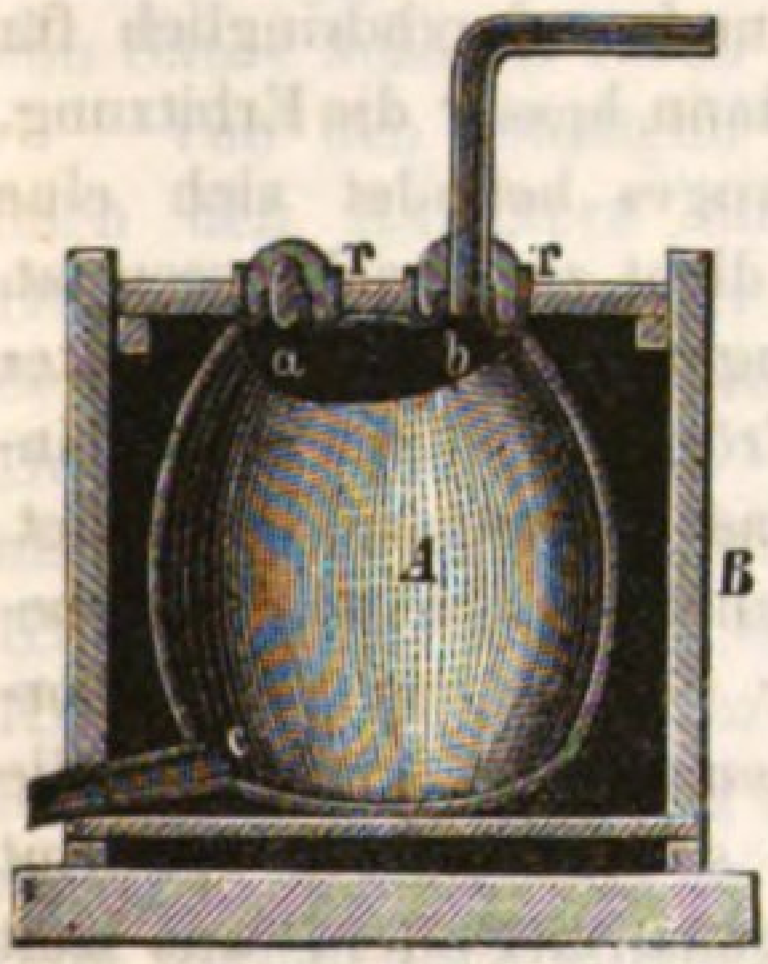
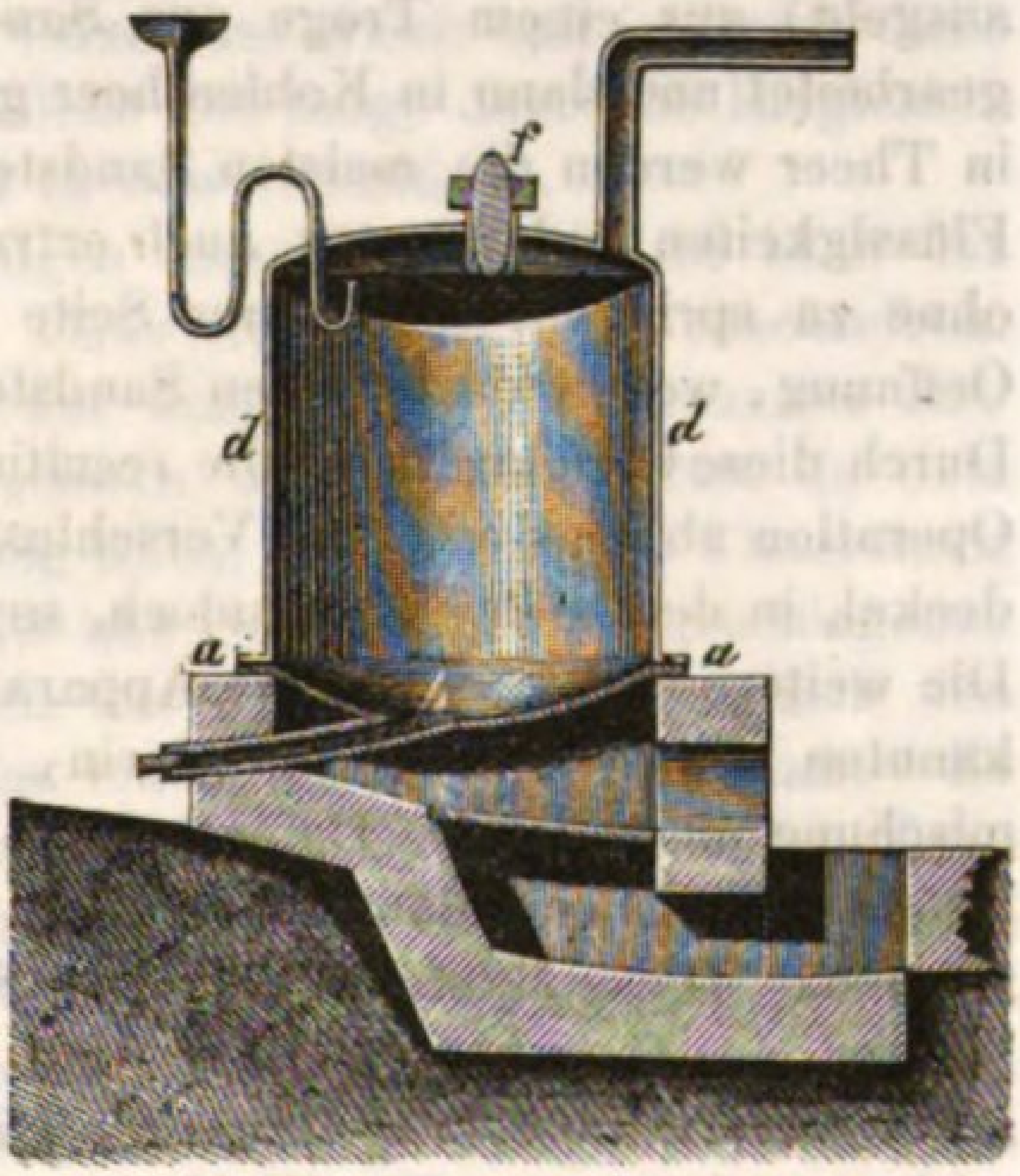


Fig. 133.



eiserne Schrauben durchstecken zu können. Sie besitzt ein Ausflussrohr *b*, ihre Eisenstärke kann 1—1 $^1/_2$ Zoll betragen, wogegen der vorstehende Rand bei $^3/_4$ Zoll Dicke hinreichend stark genug ist; dieser eiserne Theil ist es, durch welchen die Erwärmung ohne Gefahr geschehen kann; derselbe ist mit gewöhnlicher Kesseleinmauerung versehen. Der bleierne Theil vergrössert das Gefäss und enthält die Füll- und Ableitungsvorrichtungen. Es ist ein Cylinder *d d* aus $^1/_4$ oder $^3/_8$ Zoll dicken Bleiplatten gefertigt, ohne Löthung und blos durch Einschmelzung von Blei zusammengefügt. Der untere Theil ist offen und hat eine der eisernen Schale genau entsprechende Flansche, in welche entsprechende Löcher gebohrt werden. Ein eiserner Ring, zur Verstärkung auf die Flansche gelegt, erlaubt es durch hindurchgesteckte Schrauben, den Blei- und Kesselrand oder eben die Flanschen so fest zusammenzuschrauben, dass das Gefäss an der Fuge für Flüssigkeiten dicht ist. Der obere Theil des Cylinders bildet ein Gewölbe, in welchem sich ein Bleitrichter mit einer innen und aussen gebogenen Röhre, ferner ein Ableitungsrohr für das Chlor, endlich eine Oeffnung mit Hals von starkem Blei und ge-

bogen befindet. In diese Oeffnung kommt ein mit Blei überzogener Holzkeil, der fest eingeschlagen und mit Thonkitt umgeben wird. Durch diese Oeffnung *f* wird das Gemenge der Materialien eingetragen. Die Schwefelsäure wird durch den Bleitrichter zugegossen. Man erhitzt so lange, bis die Gasableitungsröhren sich zu erhitzen anfangen.

§. 241.

Bei einem Betriebe in grösseren Dimensionen besteht der Entwickelungsapparat (wenn man von Salzsäure und Braunstein ausgeht) aus einem Troge aus Sandstein, welcher aus einem Stück gearbeitet und dann in Kohlentheer gekocht wurde. Durch das Kochen in Theer werden die meisten Sandsteine fest und undurchdringlich für Flüssigkeiten und Säuren; auch ertragen sie dann besser die Erhitzung, ohne zu springen. An einer Seite dieses Troges befindet sich eine Oeffnung, welche durch einen Sandsteindeckel dicht zu verschliessen ist. Durch diese Oeffnung wird die resultirende Manganlauge nach beendeter Operation abgelassen. Den Verschluss dieser Tröge bildet ein Sandsteindeckel, in dem sich ein Mannloch, sowie ein Gasableitungsrohr befindet. Die weitere Construktion der Apparate unterscheidet sich von den bekannten Einrichtungen nur darin, dass zur Erwärmung der Chlormischung entweder ein Dampfrohr in den Kasten geleitet wird, oder die Tröge mit einem Mantel umgeben sind und so von aussen erwärmt werden. Diese Mäntel können aus Sandstein construirt oder, was weit billiger, aus Holz hergestellt werden. In diesem Falle bedient man sich am besten runder Tröge, um die Dichtungen des Mantels leichter bewirken zu können. Die Wahl für eine dieser Anordnungen muss Hand in Hand gehen mit dem zur Verwendung stehenden Braunstein. Schliesst sich letzterer leicht durch Salzsäure auf, beeinträchtigt eine geringe Verdünnung dieser die Lösung des Braunsteins wenig, so wird stets der Methode, welche durch directes Einleiten von Wasserdampf die Erwärmung bewirkt, der Vorzug zu geben sein. Es ist dieses Verfahren in der Ausführung und Anlage mit den geringsten Kosten verknüpft. In früheren Zeiten wurde der Braunstein in den Trog eingebracht und später die Säure darauf gegeben. Die mehrfachen Uebelstände, welche ein derartiges Verfahren hervorrief, wurden Veranlassung, in die Tröge Sandsteinroste zu legen und auf diese den Braunstein zu schütten. Man hat hierdurch verschiedene Vortheile erreicht, unter anderen den, nach beendeter Operation eine klare Manganlauge abziehen zu können und auf den Rosten den überschüssigen Braunstein zurückzubehalten. Um eine noch grössere Einwirkungsfläche der Salzsäure auf den Braunstein darzubieten, findet man auch in einigen grossen Etablissements eine noch andere Vorrichtung. Es wird hier der Braunstein in runde thönerne, siebartig durchbrochene Gefässe gethan und diese, so angefüllt,

in den Trog eingehängt. Das Eingiessen der Salzsäure in die Tröge kann ebenfalls auf verschiedene Weise erzielt werden. Die vorzüglichsten Methoden sind folgende: Man construirt den Deckel des Apparates der Art, dass man eine mittelst eines Sandsteinstöpsels verschliessbare Oeffnung in demselben lässt, durch welche die Säure mittelst eines aus Blei gefertigten Gefässes eingegeben wird. Oder es sind ausserhalb des Gebäudes, in dem sich die Apparate befinden, Sandsteinkrippen der Art angebracht, dass zu jedem Entwickelungstroge eine derartige Vorrichtung gehört. Aus derselben führt ein Rohr in den Entwickelungsapparat, welches in letzterem ein Knie hat und gegen 1 Fuss in denselben hineinführt. Es wird ein pneumatischer Verschluss erzielt und ist durch diese Vorrichtung das sonst sehr umständliche und lange dauernde Eingiessen von Säure äusserst rasch und leicht zu bewerkstelligen.

Von den sonstigen Einrichtungen dieser Apparate ist noch das nach den Kammern hinführende Chlorleitungsrohr zu beschreiben. Dasselbe kann entweder in einen auf dem Deckel des Apparates sich befindenden Sandsteinaufsatz eingelassen werden oder direct in dem Deckel angebracht sein. Die Leitung selbst macht man aus Thonröhren und verkittet dieselben mittelst eines aus Oel und Kreide geschlagenen Kittes. Man leitet in diese Röhren das Chlor nun der Art nach den Kalkkammern, dass man es zunächst einen Tourille passiren lässt. Es ist nicht unzweckmässig, diesen mit in Schwefelsäure getränkten Koks zu füllen, um das Gas so viel wie möglich zu trocknen. Zu diesem Behufe werden auch möglichst lange Röhrenstrecken vorgezogen und führt man dieselben der Art, dass sie unter einem Winkel in die Kammern münden. Dem in ihnen etwa noch condensirten Wasser wird es hierdurch ermöglicht, nach den Tourilles abzufliessen.

Gehören nun auch die Sandsteinentwickeler unstreitig zu den besten ihrer Art, so sind sie doch nicht von Schattenseiten frei. Bleiben schon in Folge des chemischen Vorganges beim Zersetzen des Braunsteins 50 Proc. des Chlors der Säure in den Rückständen zurück, so ist doch in der Praxis der Verlust an Chlor ein weit grösserer. Er ist zurückzuführen theils auf die unvollständige Zersetzung des Braunsteins, theils auf die Bindung der Salzsäure durch in dem Braunstein enthaltene Baryt-, Magnesia- und Kalkcarbonate, theils auch auf die Undichte der Gasgeneratoren und Leitungsröhren. Ch. Wright[1]) schlägt den faktischen Verlust an Chlor auf 23,2—27,2 Proc. an.

Clemm verwendet zu seiner Methode der Chlorentwickelung (vergl. Seite 644) grosse gemauerte Kammern, breitet die trockene Mischung von Chlormagnesium und Braunstein auf dem Boden aus oder auf einem über denselben gelegten Rost und lässt den überhitzten Dampf entweder von oben oder von unten in die Mischung einströmen. Es ist

1) Jahresbericht 1867 p. 190.

zweckmässig [1]), zwischen den Chlorentwickelungsapparat und die Absorptionskammern einen kleinen Gasometer (aus mit Paraffin getränktem Holz oder aus Guttapercha) zu legen, welcher als Sammler und als Regulator dient.

§. 242.

b) Partielle Sättigung des Kalkhydrates mit Chlor. Der Consument verlangt von dem Chlorkalk, dass er möglichst weiss, ziemlich trocken, von hohem chlorometrischem Grade und möglichst stabil sei, d. h. weder während des Transportes, noch während des Aufbewahrens im Magazin wesentlich an Grädigkeit abnehme und sich zersetze. Die Bereitung eines solchen Anforderungen entsprechenden Chlorkalkes erheischt eine gewisse Beschaffenheit des Kalkes, eine genaue Behandlung desselben beim Löschen und Einhalten gewisser Bedingungen beim Einwirkenlassen des Chlors und beim Behandeln der fertigen Waare.

Was die Beschaffenheit des Kalkes betrifft, so ist möglichste Reinheit, namentlich Freisein von thonigen Bestandtheilen, Silicaten und Eisenverbindungen eine wesentliche Bedingung zur Erzielung eines normalen Chlorkalks. Der Thon- und Silicatgehalt ist nicht nur deshalb schädlich, weil er als unnützer Ballast in das Präparat gelangt, sondern weil Thon und Silicate anderer Art fast immer einen grösseren Eisengehalt besitzen, in Folge dessen die Gewinnung eines weissen Chlorkalkes gleich von vornherein ausgeschlossen ist. Magnesiahaltige Kalksteine bewirken leicht Feuchtwerden des Präparates und dessen leichtere Zersetzbarkeit.

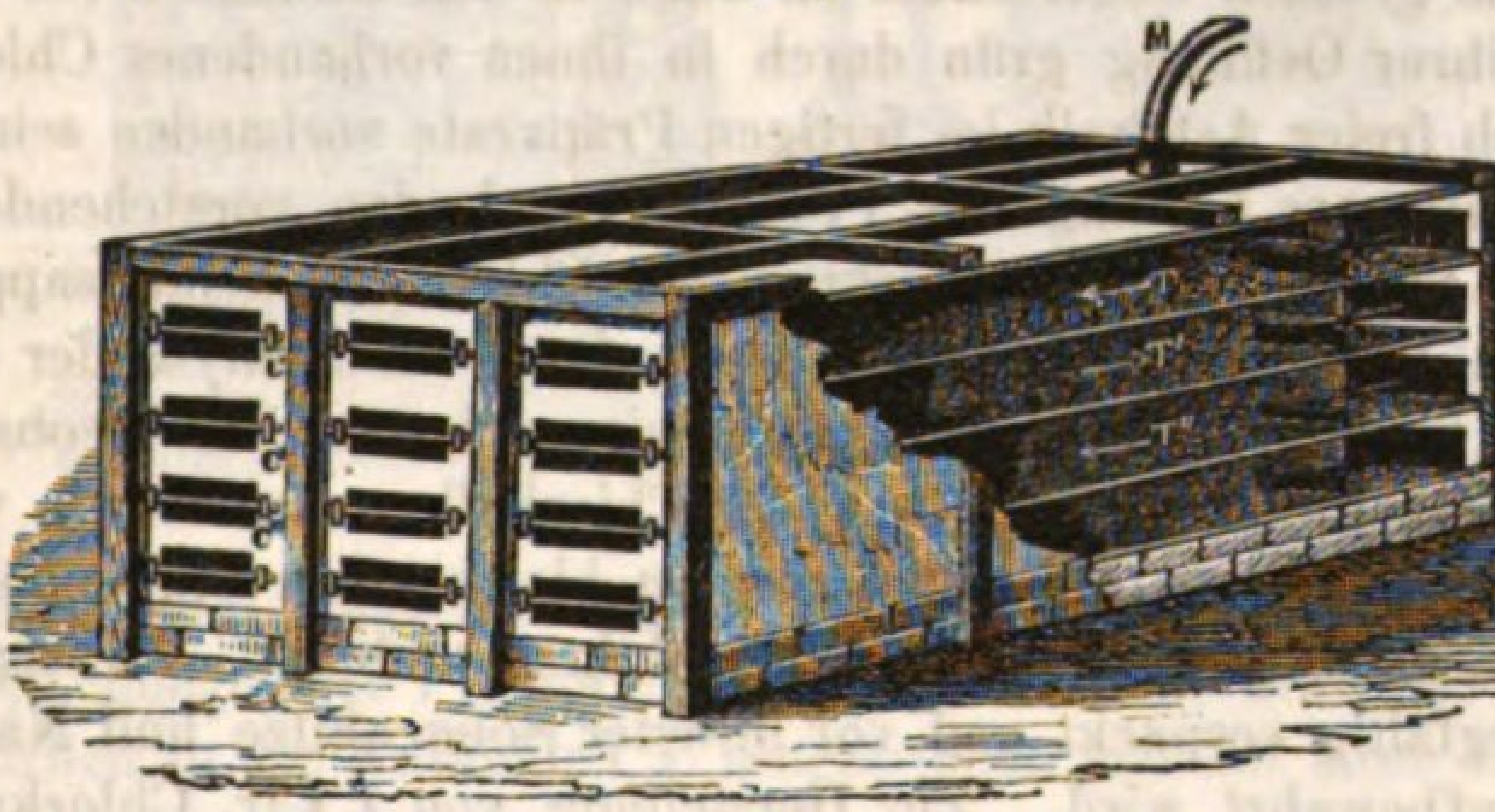
Der Kalk muss in möglichst frisch gebranntem Zustande zur Verarbeitung gelangen und in der Art gelöscht werden, dass er einen bestimmten Gehalt an Feuchtigkeit besitzt. Durch zahlreiche Versuche sind die Grenzwerthe von 6—12 Proc. für den geeigneten Feuchtigkeitsgrad für einen zur Darstellung von Chlorkalk zu verwendenden Kalk erkannt worden. Zur Bereitung eines solchen Kalkhydrates bedient man sich einer grossen siebartig durchlöcherten und an drei Seiten mit aufgebogenem Rande versehenen Schaufel. Auf diese bringt man den gebrannten Kalk und hält die so gefüllte Schaufel in eine Kufe mit Wasser. Nach wenigen Minuten beginnt der Kalk sich zu löschen. Ist die Hauptreaktion vorüber, so hebt man die Schaufel aus dem Wasser und lässt sie ablaufen. Der Kalk wird auf eine Tenne geworfen. Nachdem eine genügende Menge desselben beinahe staubtrocken gelöscht ist, wird das ganze Quantum mittelst einer Giesskanne angefeuchtet und andauernd durchgeharkt. Der gelöschte Kalk wird durch ein rotirendes

1) Jahresbericht 1864 p. 180.

Sieb gehechelt. Die auf dem Siebe zurückbleibenden Stücke (Pillen) werden in einem Rollfasse durch die Rotation von 6- oder 8pfündigen Kanonenkugeln zerkleinert und das entstehende Pulver nach dem Absieben mit dem ersteren gemengt.

Die Kammern, in denen das Kalkhydrat der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, sind entweder aus Sandstein, Schieferplatten, mit Asphaltfirniss überzogene Eisenplatten, in Theer gekochtem Holze oder Backsteinen. Bleikammern, wie sie in England und Frankreich vielfach in Anwendung sind, haben sich in sofern nicht bewährt, als sie bei einem sehr hohen Anlagekapital nicht lange der Einwirkung des Chlors widerstehen. Die Kammer *M* (Fig. 134) enthält häufig, aber

Fig. 134.



nicht immer mehrere Etagen, deren Boden mit Kalkhydrat bedeckt ist. Der Boden dieser Kammern ist entweder gebrettert oder mit Backsteinen gepflastert. Die Kammern werden am besten mit getheertem oder mit paraffinirtem Holze gedeckt. Man legt über die Kammern Balken von 6—8 Zoll in Entfernung von etwa 4 Fuss, schneidet in dieselben schwalbenschwanzartige Falze und zieht in diese zweizöllige Bohlen, welche ebenfalls in einander genutet und gefalzt sind, ein. Das ganze Holzwerk ist in Theer gekocht worden und mit Theerkitt gedichtet. Eine solche Construktion widersteht jeder Einwirkung des Chlorgases und hält sehr dicht. Der innere Raum wird in der Kammer am besten ganz frei gelassen und der Kalk nur auf dem Boden der Kammer in einer halbzölligen Schicht ausgebreitet. 100 Pfd. Kalkhydrat gebrauchen hierzu 34 Quadratfuss Raum. Die früher üblichen Horden sind als die Arbeit erschwerend beinahe durchgängig beseitigt worden. Ebenso ist ein Umkrücken des Kalks während der Operation als unnütz erkannt worden und bleibt der Kalk während der Dauer der Operation in angegebener Weise der Einwirkung des Chlors ausgesetzt.

Die Bedingungen, welche bei der mittelst dieses Apparates auszuführenden Arbeit eingehalten werden müssen, sind folgende: Dem

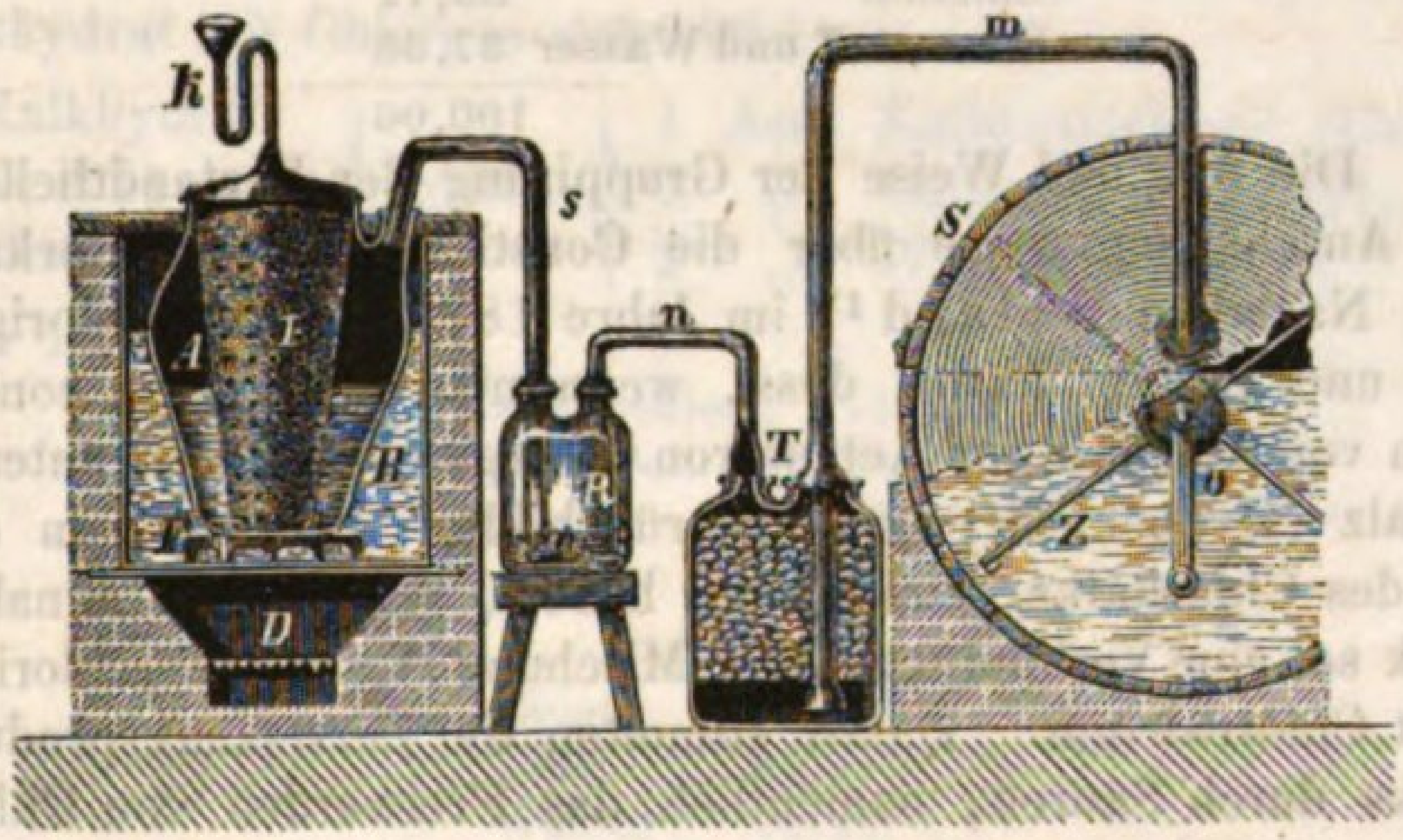
Kalkhydrat muss allmälig in stets zunehmender Menge Chlorgas zugeführt werden. Unterlässt man dieses, so tritt eine durch die rasche Absorption hervorgerufene starke Temperaturerhöhung ein und giebt Veranlassung zur Bildung von chlorsaurem Kalk. Die mittlere Temperatur soll 25° C. nicht überschreiten, weil sonst die Bildung von Kalkchlorat erfolgen würde. Das Kalkhydrat darf ferner nicht mit Chlor gesättigt werden, widrigenfalls ein zu rasch sich zersetzender Chlorkalk erzielt wird, d. h. es müssen die Mengen des angewandten Kalkhydrats in einem bestimmten, durch die Praxis ermittelten Verhältnisse zur Menge des entwickelten Chlors stehen. Mit dem zunehmenden Gehalt an Chlor nimmt die Absorptionsfähigkeit des Kalks der Art ab, dass nach beendeter und richtig geleiteter Operation stets neben einem grossen Ueberschuss an Chlor in den Kammern (es müssen diese bei ihrer Oeffnung grün durch in ihnen vorhandenes Chlor aussehen) noch freier Aetzkalk im fertigen Präparate vorhanden sein muss. Die Handhabe zur Leitung des Processes nach den vorstehenden Angaben liegt nun in den oben beschriebenen Chlorentwickelungsapparaten und in dem Anhaltspunkte, welchen man durch die Analyse der in denselben sich findenden Säure jederzeit gewinnen kann. Bei Beobachtung der genannten Punkte gelingt es, einen Chlorkalk zu fabriciren, welcher bei einem Gehalte von 33—35 Proc. an bleichendem Chlor höchstens 3—4 Proc. an diesem im Laufe eines Jahres einbüsst, vorausgesetzt, dass er sorgfältig verpackt und vor directer Sonnenhitze und Nässe geschützt, aufbewahrt wird. Zur Herstellung von 1 Ctr. Chlorkalk von 33—35 Proc. an bleichendem Chlor gebraucht man 3,5—4 Ctr. Salzsäure von 21—22° B. (= 32—34° Twaddle oder 32,3—34,3 Proc. Säureprocenten oder 1,16—1,17 spec. Gewicht) und erzielt aus 1 Ctr. Kalkhydrat 1,5 Ctr. Chlorkalk.

§. 243.

Handelt es sich um die Darstellung von **flüssigem Chlorkalk**, so wendet man zweckmässig folgenden Apparat (Fig. 135) an. Zwei bis vier Gefässe aus Steinzeug *A* von etwa 2 Hektoliter Capacität stehen in einem Gefässe aus Blei *B*, deren Boden auf einer gusseisernen Platte *C* ruht, unter welcher die Feuerung *D* sich befindet. Die Chlorentwickelungsgefässe stehen auf Untersätzen *F* von Steinzeug. Eine concentrirte Chlorcalciumlösung in *B* dient als Bad. Der Braunstein kommt in die siebähnlich durchlöcherte Steinzeugröhre *I*. Die Salzsäure wird durch die Trichterröhre *K* zugegossen. Durch die Bleiröhre *s* geht das Gas zunächst in die Waschflasche *R* und dann durch die Röhre *n* in das mit Braunsteinstückchen angefüllte Bleigefäss *T*, in welchem die dem Chlor beigemengten Salzsäuredämpfe zersetzt werden, ehe sie durch das Rohr *m* in das Absorptionsgefäss *S* gelangen.

Letzteres ist ein mit Blei ausgelegtes liegendes Fass, in welchem eine hölzerne Welle mit speichenartigen Armen sich befindet, auf welchen durchlöcherte Tafeln von Guttapercha ausgespannt sind. Die Zapfen der Welle sind von Guajakholz, die Lager von hornisirtem Kautschuk. Auf der einen kreisrunden Seite des Fasses tritt die Welle durch eine

Fig. 135.



Stopfbüchse und trägt hier eine Kugel *o* zum Drehen. Das Chlor tritt über den Spiegel der Flüssigkeit ein, wird durch die Rührvorrichtung continuirlich in die Kalkmilch *Z* eingetrieben und auf diese Weise rasch absorbirt. Eine Röhre führt aus dem Absorptionsgefäss in ein kleines Gefäss, worin sie 18—24 Centim. unter Wasser taucht; aus letzterem führt eine Röhre ins Freie, damit, wenn die Absorption mit der Chlorentwickelung nicht Schritt zu halten vermag, keine zu grosse Spannung in den Entwicklern *A* entstehe. Wie bei dem festen Chlorkalk ist auch hier die vollständige Sättigung mit Chlor zu vermeiden, ebenso hat man sich vor Temperaturerhöhung zu hüten, da Schlieper[1]) nachgewiesen hat, dass continuirliche Lösungen dadurch Sauerstoffgas entwickeln, verdünnte dagegen Kalkchlorat liefern.

§. 244.

Was die Theorie der Bildung des Chorkalks betrifft, so liegen Arbeiten vor von Fresenius[2]), J. Kolb[3]), Riche[4]), Bobierre[5]) und Scheurer-Kestner[6]), die über die Constitution

1) Annal. der Chemie u. Pharm. C p. 171.
2) Jahresbericht 1861 p. 178.
3) Jahresbericht 1868 p. 207.
4) Jahresbericht 1868 p. 210.
5) Jahresbericht 1868 p. 213.
6) Jahresbericht 1868 p. 216.

dieser Verbindung merklich Licht verbreitet haben, wenngleich in dieser Richtung noch viel zu thun übrig bleibt.

R. Fresenius fand (im Verein mit F. Rose) bei seiner im Jahre 1861 ausgeführten Untersuchung über den Chlorkalk, dass eine frisch aus der Fabrik bezogene Probe Chlor in zweierlei Form und zwar

Chlor	α	13,23
	β	16,32, ferner
Calcium		33,72
Sauerstoff und Wasser		37,33
		100,00

enthielt. Die Art und Weise der Gruppirung der Bestandtheile waren von der Anschauungsweise über die Constitution des Chlorkalks abhängig. Nachdem Balard[1]) im Jahre 1834 die unterchlorige Säure entdeckt und gezeigt hatte, dass, wenn man in nicht zu concentrirte Lösungen von Aetzkali und Aetznatron Chlorgas leitet, sich unterchlorigsaures Salz (Hypochlorit) und Chlorür bilden, glaubte man die Constitution des Chlorkalks ermittelt zu haben, indem man annahm, der Chlorkalk sei eine Verbindung (oder Mischung?) von unterchlorigsaurem Kalk mit Chlorcalcium. Damit stimmten die Zersetzungsprodukte des Chlorkalks durch Säuren, namentlich das Freiwerden von Chlor beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure vollkommen überein. Die frei gewordene unterchlorige Säure und die Salzsäure setzen sich zu Chlor und Wasser um:

$$ClO + ClH = 2\,Cl + HO.$$

Obiger Analyse von Fresenius und Rose entspricht folgende Zusammensetzung des Chlorkalks:

Unterchlorigsaurer Kalk	26,72
Chlorcalcium	25,51
Kalk	23,05
Gebundenes Wasser und Feuchtigkeit	24,72
	100,00

Zur Gewinnung einer besseren Uebersicht lassen sich diese Ergebnisse auch so darstellen:

Unterchlorigsaurer Kalk	26,72
Chlorcalcium (wirksames)	20,72
Chlorcalcium (überschüssiges)	4,79
Kalkhydrat (CaO, HO)	30,46
Weiteres gebundenes Wasser und Feuchtigkeit	17,31
	100,00

Es findet sich daher in diesem Chlorkalk wie in den meisten Chlorkalksorten des Handels auf

1 At. Kalkhypochlorit,
1 ,, Chlorcalcium,
2 ,, Aetzkalk.

1) Annal. de chimie et de phys. (2) LVII p. 225; Journ. f. prakt. Chemie IV p. 153; Dingl. polyt. Journ. LV p. 358.

Auf Grund dieser und anderer Untersuchungen, die sich auf das Verhalten des Wassers zu Chlorkalk beziehen, aus denen hervorgeht, dass das Chlorcalcium viel schneller in Lösung tritt als das Hypochlorit, glaubt Fresenius annehmen zu sollen, dass der Chlorkalk ein Gemenge sei von 1 Aeq. Kalkhypochlorit mit 2 Aeq. basischem Chlorcalcium von der Formel $CaCl, 2\,CaO + 4\,HO$.

Ein idealer Chlorkalk, wie er beim vollständigen Sättigen von Kalkhydrat mit Chlorgas sich bildet:

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 Aeq. Kalkhydrat}\\ \quad (2\,CaO, HO)\\ \text{2 Aeq. Chlor } (2\,Cl)\end{array}\right\} \text{ geben } \left\{\begin{array}{l}\text{1 Aeq. Kalkhypochlorit } (CaO, ClO),\\ \text{1 ,, Chlorcalcium } (CaCl),\\ \text{2 ,, Wasser } (2\,HO),\end{array}\right.$$

besteht in 100 Theilen aus

Kalkhypochlorit	49,31
Chlorcalcium	38,28
Wasser	12,41
	100,00

oder aus

Chlor	48,90
Kalk	38,69
Wasser	12,41
	100,00

Ein solcher Chlorkalk kommt im Handel nicht vor und ist überhaupt in fester Form nicht darstellbar, da, wie die Erfahrung zeigt, im gelöschten Kalk ungefähr stets ein Dritttheil des Kalkes der Einwirkung des Chlorgases widersteht. In Form von Kalkmilch dagegen, wenn es sich um die Darstellung von flüssigem Chlorkalk handelt, wird alles Kalkhydrat vollständig in Hypochlorit und Chlorcalcium übergeführt.

Aus den Arbeiten J. Kolb's[1]) folgt, dass der chlorreichste Chlorkalk, welcher überhaupt dargestellt werden konnte, 123 chlorometrischen Graden (= 38,5 Proc. Chlor) entsprach, was genau zu der Formel führt

1) $3\,CaO, HO + 2\,Cl$ oder

2) $2\,(CaO, HO, Cl) + CaO, HO$[2])

Es ist nicht unerwähnt zu lassen, dass man auch den Chlorkalk (d. h. den idealen) ansehen kann 1) als Calciumoxychlorid $CaO + Cl$;

1) Jahresbericht 1868 p. 207.

2) Ein solcher chlorreichster Chlorkalk war nach der Analyse von J. Kolb in folgender Weise zusammengesetzt:

Wirksames Chlor	38,5
Unwirksames Chlor	0,2
Kalk	45,6
Wasser	14,7
Verlust und Chlorat	0,8
	100,0

(Dictionnaire de chimie par Ad. Wurtz, Paris 1869 Vol. II p. 870.)

2) nach Millon als Calciumsuperoxyd CaO_2, in welchem die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist; 3) als eine Verbindung von Chlorcalcium mit Wasserstoffsuperoxyd $CaCl + HO_2$ oder 4) als eine Ozonverbindung $CaCl + \Theta$. Nach der von Odling[1]) im Sinne der Typentheorie vertretenen Anschauungsweise ist der Chlorkalk aus Kalk ЄaΘ entstanden, in welchem die Hälfte des bivalenten Sauerstoffs durch das univalente Radical ClΘ, die andere Hälfte durch Chlor vertreten ist. Die Bildung aus Kalkhydrat erfolgt aus der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} \text{Єa} \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta + 2\,Cl = Ca \left\{\begin{matrix} Cl\Theta \\ Cl \end{matrix}\right. + H_2\Theta.$$

Alle diese Annahmen über die Constitution des Chlorkalks genügen nicht und sind mit dem Verhalten des Chlorkalks in einzelnen Fällen nicht in Einklang zu bringen. Es darf dies jedoch nicht Wunder nehmen, wenn man in Betracht zieht, dass die Natur des Chlors selbst noch viel Räthselhaftes darbietet. Ist ja Schönbein, der grosse Forscher, bis zu seinem im August 1868 erfolgten Tode der bestimmten Ansicht gewesen, dass das Chlor eine Sauerstoffverbindung sei, eine Ansicht, die in jüngster Zeit erst durch K. Grüninger[2]) wiederholt zu begründen versucht worden ist.

§. 245.

Unter den Eigenschaften, auf welche die technische Verwendung des Chlorkalks sich gründet, seien folgende angeführt.

Er erscheint als ein weisses, etwas backendes Pulver, welches schwach nach Chlor riecht und sich mit Wasser leicht zu einem Brei zerreiben lässt. Durch Wasser wird trockener Chlorkalk nach folgender Gleichung zersetzt (nach J. Kolb):

$$\left.\begin{matrix} (3\,CaO, HO + 2\,Cl) \\ \text{und Wasser} \end{matrix}\right\} \text{geben} \left\{\begin{matrix} CaO, HO \text{ als Niederschlag und} \\ 2\,CaO, Cl \text{ in Lösung.} \end{matrix}\right.$$

In der Lösung ist demnach, wie schon Balard angegeben: $2\,CaO, Cl = CaO, ClO + CaCl$. Der in Wasser unlösliche Rückstand ist Kalkhydrat und muss sich, falls der zur Chlorkalkfabrikation angewendete Kalk frei von Thon und Sand war, in Salzsäure vollständig lösen.

Der wässerige Chlorkalkauszug reagirt alkalisch und wirkt erst auf Zusatz einer Säure, selbst der Kohlensäure, bleichend, indem alle Säuren aus der Chlorkalklösung unterchlorige Säure frei machen. Damit hört aber auch die Wirkung der Säure auf, wenn nicht die frei gewordene unterchlorige Säure mit Chlorwasserstoffsäure oder einer anderen oxydir-

1) Odling, Handbuch der Chemie, bearbeitet von Oppenheim; Bd. I p. 59.

2) K. Grüninger, Das Chlor eine Sauerstoffverbindung, Basel 1869.

baren Säure in Berührung kommt, in welchem Falle Chlor frei wird ($ClO + ClH = 2\,Cl + HO$). Auf das Chlorcalcium übt die unterchlorige Säure keine Wirkung aus, daher Kohlensäure aus Chlorkalk an der Luft kein Chlor, sondern nur unterchlorige Säure entwickelt ($CaO, ClO + CaCl + 2\,CO_2 = CaO, CO_2 + CaCl + CO_2 + ClO$)[1].

Oxydirbare Verbindungen oxydiren sich auf Kosten des Chlorkalks, indem sie ihn in Chlorcalcium umwandeln, so geht z. B. Schwefelcalcium in Gyps über:

$$CaS + 2\,(CaO, ClO + CaCl) = CaO, SO_3 + 4\,CaCl.$$

In Folge einer analogen Reaktion können (wie J. Kolb jüngst in einer ausführlichen Arbeit gezeigt hat) Gespinnste und Gewebe mit Chlorkalk ohne Beihülfe einer Säure gebleicht werden, indem der Chlorkalk in diesem Falle einfach Sauerstoff abgiebt und sich in Chlorcalcium verwandelt. Durch den in aktiver Form auftretenden Sauerstoff werden die färbenden organischen Körper der Gespinnstfaser oxydirt und dadurch entfernt. Bei dieser Reaktion tritt mithin gar kein freies Chlor ins Spiel, welches die Faser schwächen könnte, während Chlorwasser zwar auch die Faser bleicht, aber andererseits den Zusammenhang der Cellulose lockert und dieselbe mehr oder weniger angreift.

Beim Erhitzen wird der Chlorkalk zersetzt. Bei von Scheurer-Kestner[2]) angestellten Versuchen verändert sich der Chlorkalk bei 55,2° C. noch nicht, beim Glühen dagegen zersetzt er sich vollständig unter Abgabe von Sauerstoff, so dass Chlorkalk von H. Deville und H. Debray zur Bereitung von Sauerstoffgas empfohlen worden ist. 1 Kilogr. idealer Chlorkalk von der Formel $CaClO$ giebt 132,2 Grm. oder 92,4 Liter Sauerstoffgas, der reale Chlorkalk des Handels liefert 40—50 Liter. Bei schwächerer Hitze bildet sich nur ein Gemisch von Chlorcalcium mit Kalkchlorat ($9\,(CaO, ClO + CaCl) = 17\,CaCl + CaO, ClO_5 + 6\,O_2$), bei höherer Temperatur giebt auch das Kalkchlorat allen Sauerstoff ab.

Mangansuperoxyd, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd und andere Metalloxyde zu einer Chlorkalklösung gesetzt, verursachen nach E. Mitscherlich[3]) eine reichliche Sauerstoffentwickelung. R. Böttger[4]) beobachtete später, dass Kupferoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Kobaltoxydhydrat und Nickeloxydhydrat bei 60° C. die Zersetzung des Chlorkalks unter Sauerstoffentwickelung veranlassen worauf hin Th. Fleitmann[5]) eine Methode der Sauerstoffdarstellung veröffentlicht

1) Aus trockener Kohlensäure und vollkommen trockenem Chlorkalk soll sich dagegen nach J. Kolb (Jahresbericht 1868 p. 209) Chlor entwickeln: $2\,(CaO, Cl) + 2\,CO_2 = 2\,CaO, CO_2 + 2\,Cl$.

2) Jahresbericht 1868 p. 218.

3) E. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, Berlin 1847 Bd. II p. 143.

4) Jahresbericht 1865 p. 270.

5) Jahresbericht 1865 p. 269.

hat, die sich darauf gründet, dass nach Zusatz von frisch gefälltem Kobaltsuperoxyd zu einer concentrirten Chlorkalklösung durch Erwärmen bis auf 70° eine regelmässige Entwickelung von Sauerstoffgas eintritt, wobei ohne Bildung von Kalkchlorat aller Chlorkalk in Chlorcalcium und Sauerstoff zersetzt wird [1]).

Durch directes Sonnenlicht findet eine langsame, aber stetige Zersetzung des Chlorkalks statt, sowol im festen, als im flüssigen Zustande. Die durch das Licht bewirkte Abnahme des Chlorgehaltes wird durch die Reagentien verschieden angezeigt. Es bildet sich hierbei nach den Beobachtungen von Fordos und Gélis und von Bobierre [2]) eine Sauerstoffverbindung des Chlors (ClO_4), die wol auf unterschwefligsaures Natron und auf Indiglösung, nicht mehr aber auf arsenige Säure oxydirend einwirkt. An feuchter und kohlensäurereicher Luft verändert sich der Chlorkalk nach und nach unter Abnahme seiner Grädigkeit und Entwickelung von Sauerstoffgas. Es ist vielfach beobachtet worden, dass Chlorkalk, in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, zu Explosionen Veranlassung gegeben [3]). Um den Chlorkalk weniger leicht zersetzbar zu machen, schlägt Barreswil [4]) vor, ihn sofort nach seiner Bereitung fein zu mahlen und dann in Fässer einzustampfen, in welchen er nach kurzer Zeit Steinhärte erlangt (was indessen nach Kunheim [5]) wirkungslos sein soll).

Nach Dullo [6]) soll es kein anderes Mittel geben, um Explosionen von Chlorkalk zu verhüten, als dass man keinen Chlorkalk darstellt, der über 30 Proc. bleichenden Chlor enthalte. Lunge bemerkt dagegen, dass er viele Tonnen Chlorkalk von 40 Proc. bleichendem Chlor in den Handel gehen lasse. Dies sei die äusserste Grenze, bis zu der man gehen könne. Versuche man weiter zu gehen, so entstehe Calciumchlorat und die chlorometrische Probe zeige dann nur noch 20—25 Proc. Eine Waare von 37—39 Proc. sei verhältnissmässig ganz gut haltbar, nur müssen die Fässer vor Sonnenschein und Nässe geschützt sein.

In neuerer Zeit ist die Behauptung ausgesprochen worden, dass wahrscheinlich eine geringe Beimengung organischer Substanzen zum Chlorkalk eine Zersetzung veranlasse, die sich bis zur Explosion steigern könne [7]).

1) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 269, 270; 1866 p. 194, 197.
2) Jahresbericht 1868 p. 215.
3) Jahresbericht 1860 p. 188; 1861 p. 183; 1863 p. 268; 1865 p. 253.
4) Jahresbericht 1860 p. 188.
5) Jahresbericht 1861 p. 184.
6) Jahresbericht 1865 p. 255.
7) Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen hat jüngst (Verhandlungen, 1869 p. 26) ein Honorar von Zweihundert Thalern ausgeschrieben für die beste Abhandlung über die Zersetzung des Chlorkalks durch Beimengung organischer Substanzen.

§. 246.

Die Anwendung des Chlorkalkes ist eine vielseitige, in grösster Menge dient er bekanntlich zum Bleichen der vegetabilischen Fasern (Leinfaser, Hanffaser, Baumwolle, Papiermasse), wo er, je nach den Umständen, unter denen er zur Verwendung kommt, entweder durch Freiwerden von unterchloriger Säure, von Chlor oder von thätigem Sauerstoff (Ozon) wirkt. Die bleichende Wirkung des Chlors erfolgt nicht sogleich, wenn nicht zugleich eine Säure zugesetzt wird. Anstatt der Säure wendet man zweckmässig Bittersalz, Zinkvitriol oder Chlorzink an. Werden auf türkischroth gefärbten Baumwollstoffen mittelst mit arabischem Gummi verdickter Weinsäure Muster aufgedruckt und die Stoffe dann etwa eine Minute lang in Chlorkalklösung getaucht, so wird die Farbe an der mit Säure bedruckten Stelle zerstört und es entstehen weisse Muster auf rothem Grunde. Nach den Versuchen von Koechlin lässt sich die Weinsäure hierbei durch Zinkvitriollösung ersetzen.

Der Chlorkalk wird ferner benutzt zur Desinfektion, zur Entfuselung des Branntweins, zur Bereitung von Chloroform, zur Darstellung von Sauerstoffgas, als metallurgisches Solvens z. B. bei der Extraktion von Gold aus kiesigen Erzen.

§. 247.

Verwerthung der Chlorrückstände. Regeneration ist das Schlagwort der modernen Industrie. Es ist daher leicht begreiflich, dass die bei der Chlorkalkfabrikation in grösster Menge auftretenden Rückstände längst schon dem Kreislaufe des Fabrikbetriebes zurückzugeben versucht wurden.

Da bei der Chlordarstellung im Grossen fast durchweg von dem Braunstein und der Salzsäure ausgegangen wird, so bestehen die Chlorrückstände wesentlich aus Manganchlorür und Eisenchlorid, ferner aus kleinen Mengen von Chlorbarium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornickel und Chlorkobalt [1]), endlich aus freier Salzsäure. In der Fabrik zu Dieuze bei Nancy haben die Rückstände (nach einer Analyse von E. Kopp [2])) durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

Manganchlorür	22,00
Eisenchlorid	5,50
Chlorbarium	1,06
Freies Chlor	0,09
Salzsäure (ClH)	6,80
Wasser	64,55
	100,00

1) Nach Gerland (Jahresbericht 1864 p. 124) kann 1 Tonne Braunstein 5 Pfd. Kobalt und 10 Pfd. Nickel geben.

2) Monit. scientif. 1868 p. 253.

Die zahlreichen Vorschläge, welche die Verwerthung der Chlorrückstände zum Zweck haben, lassen sich eintheilen

α) in solche, welche die Regeneration von Mangansuperoxyd beabsichtigen, und

β) in solche, bei denen dies nicht der Fall ist.

Die ersteren sind bei Weitem die wichtigeren und haben eine um so grössere industrielle Tragweite, als in den meisten Fällen mit der Verwerthung der Chlorrückstände die der Sodarückstände (vergl. Seite 539 und 541) verbunden ist.

α) Regeneration des Mangansuperoxydes. Wenn man von Balmain's Vorschlägen[1]) absieht, nach welchen man das Manganchlorür mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken neutralisiren, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit auf Salmiak verarbeiten und den Niederschlag in einem Flammenofen so lange erhitzen soll, bis er aufhört wie Zunder zu brennen und zum Theil in Mangansuperoxyd verwandelt worden ist, welches wiederum zur Chlorentwickelung dienen kann, absieht, so ist das von Dunlop herrührende Verfahren[2]) der Braunsteinregeneration, das in der Fabrik von Ch. Tennant in Glasgow angewendet wird, eines der ältesten und besten.

Forchhammer hat vor längerer Zeit gefunden, dass kohlensaures Manganoxydul beim Erhitzen bis auf 260° C. in Mangansuperoxyd übergehe. Wie die Versuche von W. Reissig[3]) zeigten, erhält man beim Erhitzen von reinem kohlensauren Manganoxydul bei einer bestimmten Temperatur folgende Mengen von Mangansuperoxyd:

Temperatur.	Dauer der Erhitzung.	Gefundenes Mangan-superoxyd.	Temperatur.	Dauer der Erhitzung.	Gefundenes Mangan-superoxyd.
220°	2 Stunden	37,26	260°	2 Stunden	63,32
240°	1 „	53,59	260°	3 „	65,39
240°	2 „	57,22	270°	1 „	58,21
240°	3 „	60,12	280°	1 „	64,35
250°	1 „	54,68	290°	1 „	66,83
250°	2 „	61,58	300°	1 „	68,76
250°	3 „	63,15	300°	2 „	71,43
260°	1 „	56,04	300°	3 „	73,91

Nach dreistündigem Erhitzen ist alle Kohlensäure ausgetrieben und man hat eine Verbindung von $2 MnO_2 + MnO$. Auf diese Grundlagen stützt sich Dunlop's Verfahren, welches in zwei Phasen zerfällt, nämlich

1) Jahresbericht 1856 p. 70.
2) Jahresbericht 1856 p. 71; 1858 p. 122; 1859 p. 151.
3) Jahresbericht 1857 p. 106.

1) in die Umwandelung des Manganchlorürs in Carbonat;
2) in die Ueberführung des Carbonates in Mangansuperoxyd.

Nachdem die Chlorrückstände in einer unterirdischen Cisterne sich geklärt haben, setzt man kohlensauren Kalk (in neuerer Zeit auch Kalkmilch) zu und neutralisirt dadurch die überschüssige Säure. Dadurch wird zugleich das Eisenoxyd unlöslich abgeschieden. Nach Absetzenlassen des Niederschlags erhält man eine ziemlich reine Manganchlorürlösung, die durch ein grosses Schöpfrad aus der Cisterne herausgehoben und in grossen flachen Gefässen mit fein gepulverter Kreide innig zusammengerührt wird. Die dadurch erhaltene dickmilchige Flüssigkeit bringt man nun zur weiteren Zersetzung in einen grossen gusseisernen Kessel von 3 Meter Durchmesser und 27 Meter Länge. Durch die ganze Länge des Kessels geht eine starke schmiedeeiserne Welle, an welcher gusseiserne Arme als Rührer angebracht sind. An jedem Ende der Welle, die durch Stopfbüchsen aus dem Kessel tritt, steht eine Dampfmaschine, welche die Welle in Umdrehung versetzt und so den kohlensauren Kalk fortwährend im Manganchlorür suspendirt erhält. In diesen Cylinder lässt man Hochdruckdampf eintreten und die Masse bei 2 Atmosphärendruck durcharbeiten; bei diesem Druck und der ihm entsprechenden Temperatur erfolgt die Zersetzung des Manganchlorürs durch den kohlensauren Kalk. Das so erhaltene kohlensaure Manganoxydul wird durch Auswaschen von allem Chlorcalcium befreit und dann zu grossen Haufen zum Ablaufen des Wassers aufgeschichtet und kommt hierauf nach dem Röstofen, wo zunächst die Kohlensäure entfernt und gleichzeitig das Oxydul zu Superoxyd oxydirt wird. Der Ofen nimmt einen Raum von etwa 16 Meter Länge, 4 Meter Breite und 3 Meter Höhe ein. Auf dem Fussboden, der Sohle des Ofens, geht in der Mitte ein aus Ziegeln gemauerter Feuerkanal entlang, theilt sich am Ende in zwei starke gusseiserne Röhren, die zu beiden Seiten des gemauerten Kanals zurückkehren und auf diese Weise die Wärme auf der ganzen Bodenfläche des Ofens möglichst gleichmässig verbreiten. Seiner Höhe nach zerfällt derselbe in vier Etagen, die durch Schienengeleise gebildet sind, auf denen kleine niedrige Wagen mit flachen Kästen aus Eisenblech mittelst Ketten langsam durch die ganze Länge des Ofens hindurch bewegt werden können. Das kohlensaure Manganoxydul kommt zuerst noch im halb feuchten Zustande auf einen Wagen der obersten Etage, langt dann völlig getrocknet und schon mit Verlust eines Theils der Kohlensäure am hinteren Theile des Ofens an, wird hier nach der nächst darunterliegenden Etage hinabgelassen und kommt in dieser, wo die Temperatur schon höher ist, wieder zurück, tritt dann nach der dritten Etage, wo die Oxydation mehr und mehr fortschreitet, bis endlich das ursprünglich kohlensaure Manganoxydul in der untersten Etage als Mangansuperoxyd aus dem Ofen herausgenommen wird; dabei geht die Farbe desselben, sowie die Oxydation vorschreitet, durch Braun in

Schwarz über. Die vordere und hintere Stirnfläche des Ofens sind nur durch bewegliche Blechklappen geschlossen, so dass immer hinreichend Sauerstoff zur Oxydation in den Ofen gelangen kann. Die eigentliche Feuerung befindet sich unterhalb des Fussbodens und muss ausserordentlich sorgfältig regulirt werden, da alles auf die Temperatur ankommt. Bei einer zu hohen Temperatur würde man nämlich statt des Superoxyds nur Oxyd-Oxydul erhalten, dagegen würde bei einer zu niedrigen Temperatur das Mangancarbonat nur partiell zersetzt sein. Nach den Wahrnehmungen von C. Kestner[1]) in Thann, in dessen Fabrik das Dunlop'sche Regenerationsverfahren gleichfalls und zwar mit bestem Erfolg adoptirt worden war, enthält das Produkt häufig nur 60—65 Proc. Mangansuperoxyd. Ebenso wie Balmain (s. oben) hat auch Dunlop[2]) in seiner ersten Patentbeschreibung zur Ueberführung des Manganchlorürs in Carbonat auf die Anwendbarkeit des kohlensauren Ammoniaks aufmerksam gemacht, um neben Mangansuperoxyd Ammoniaksalze (Salmiak) zu gewinnen. Wo die lokalen Verhältnisse es gestatten, lässt sich zur Zersetzung des Manganchlorürs (wie es Clemm[3]) vorgeschlagen) kohlensaure Magnesia verwenden.

§. 248.

Ein anderes beachtenswerthes und wissenschaftlich durchgearbeitetes Regenerationsverfahren des Braunsteins ist das von Gatty[4]) herrührende. Die Rückstände bestehen entweder aus Manganchlorür oder schwefelsaurem Manganoxydul; man verwandelt diese Salze in salpetersaures Manganoxydul, das man dann durch Erhitzen zersetzt, oder mengt hier die Rückstände mit salpetersaurem Natron und erhitzt dann. Die Rückstände werden zu dem Ende bis zur Syrupconsistenz abgedampft und dann mit salpetersaurem Natron gemengt:

auf 79 Kilogr. Manganchlorür }
„ 95 „ Manganvitriol } wendet man an 106 Kilogr. salpetersaures Natron. Das Gemenge wird bei mässiger Wärme getrocknet und sodann in einem eisernen Cylinder bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Die sich entwickelnden Dämpfe von salpetriger Säure benutzt man zur Schwefelsäurefabrikation. Der Rückstand in dem Cylinder besteht aus einem Gemenge von Mangansuperoxyd und Chlornatrium oder Glaubersalz, je nachdem Manganchlorür oder Manganvitriol vorlag. Durch Auslaugen erhält man das Mangansuperoxyd rein. Ist mit letzterem Chlornatrium gemengt, so unterbleibt das Auslaugen und man verwendet das Gemenge ohne Weiteres zur Chlorbereitung.

1) Jahresbericht 1858 p. 123.
2) Jahresbericht 1856 p. 71.
3) Jahresbericht 1864 p. 181.
4) Jahresbericht 1858 p. 123.

Fr. Kuhlmann[1]), welcher Gatty's Verfahren prüfte, fand, dass die Reaktion zwischen dem Manganchlorür und dem Natronsalpeter bei etwa 230 ° C. beginnt. Auch bei der sorgfältigsten Regulirung der Temperatur konnten nur Manganoxyde mit 64—65,5 Proc. Mangansuperoxydgehalt gewonnen werden. Die sich entwickelnden salpetrigen Dämpfe werden von Kuhlmann zur Fabrikation der Salpetersäure (s. diese) verwendet. Die Reaktion lasse sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$5\,MnCl + 5\,(NaO, NO_5) = \left\{\begin{matrix} 2\,Mn_2O_3 + MnO_2 \\ \text{oder} \\ 3\,MnO_2 + 2\,MnO \end{matrix}\right\} + 5\,NaCl + 5\,NO_4 + O_2.$$

Nach Péan de St. Gilles[2]) ist dagegen der Vorgang nicht ganz so einfach. Das Mangansuperoxyd ist stets chlorhaltig (in einem Falle enthielt es 11,3 Proc.).

Wichtiger als die vorstehenden Regenerationsverfahren sind diejenigen Methoden, die Combinationen sind der Verwerthung der Chlor- und der Sodarückstände (vergl. Seite 539 und 544). Das von P. W. Hofmann in Dieuze herrührende Verfahren ist (nach der Beschreibung von A. Oppenheim[3]), von E. Kopp[4]) und von Rosenstiehl[5])) folgendes: Das Manganchlorür wird durch sogenannte gelbe Lauge, die man, wie Seite 542 beschrieben, durch Auslaugen der Rückstände von der Sodabereitung erhalten, in Schwefelmangan (vergl. Seite 544) übergeführt. Der sich bildende Niederschlag besteht aus

Schwefelmangan	55,0
Schwefel	40,0
Manganoxydul	5,0
	100,0

Nach dem Trocknen wird derselbe geröstet[6]) und die sich bildende

1) Jahresbericht 1862 p. 239.
2) Jahresbericht 1862 p. 238.
3) Jahresbericht 1868 p. 224.
4) Jahresbericht 1866 p. 178; 1868 p. 197.
5) Jahresbericht 1868 p. 195.
6) In der chemischen Fabrik zu Saarau in Schlesien wird nach einer Mittheilung von Dr. E. Richters in Waldenburg (1869) das gefällte Schwefelmangan einigermaassen getrocknet und dann über Holzrahmen zu kleinen Ziegeln gestrichen, welche sich an der Luft bald oxydiren und kein Schwefelmangan mehr enthalten. Die oxydirten Fällungsprodukte enthielten in 100 Th. als wesentliche Bestandtheile (nach Abzug des Wassers):

	I.	II.	III.
Manganoxyd	19,97	25,85	18,88
Manganoxydul	12,79	14,55	10,76
Unterschweflige Säure	3,70	0,40	1,34
Schwefelsäure	2,51	4,59	4,76
Schwefel	51,52	51,76	53,92

Das oxydirte Schwefelmangan wird im Schwefelofen abgeröstet.

Der Schwefelmanganniederschlag hat grosse Neigung zur Selbstentzündung, wenn er viel Schwefeleisen beigemengt enthält. Die vorherige Fällung des Eisens aus der Manganlauge ist daher sehr empfehlenswerth.

schweflige Säure in die Bleikammern der Schwefelsäurefabrik geleitet. Die zurückbleibende Asche besteht aus

Mangansulfat	44,5
Mangansuperoxyd	18,9
Manganoxydul	36,6
	100,0

Sie wird mit Natronsalpeter gemischt und bis auf 300° erhitzt. Es bildet sich Glaubersalz und Mangannitrat, welches sofort in Mangansuperoxyd und Salpetersäure zerfällt:

$$\alpha)\ MnO, SO_3 + NaO, NO_5 = MnO, NO_5 + NaO, SO_3;$$

$$\beta)\ MnO, NO_5 = MnO_2 + NO_4.$$

Das Glaubersalz wird ausgelaugt. Die rothen Dämpfe treten in die Bleikammer ein oder werden auf Salpetersäure verarbeitet. Der Rückstand ist als Chlorquelle (nach den Angaben von P. W. Hofmann; ob immer oder nur in einzelnen mit besonderer Sorgfalt dargestellten Proben, sei dahingestellt) dem Braunstein gleichwerthig. Er ist eisenfrei.

Nach der von Fr. Kuhlmann (vergl. Seite 433) empfohlenen Methode des Aufschliessens des Schwerspathes mit Manganchlorür und Kohle entsteht neben Chlorbarium ebenfalls Schwefelmangan ($BaO, SO_3 + MnCl + 2\ C_2 = BaCl + MnS + 4\ CO$), das in derselben Weise wie oben beschrieben zugutegemacht wird.

Höchst beachtenswerth erscheint W. Weldon's Methode [1]). Den Ausgangspunkt eines jeden Verfahrens zur Wiedergewinnung des zur Chlorfabrikation angewendeten Mangansuperoxydes bildet selbstverständlich der Rückstand, welcher nach der Entwickelung des Chlors aus Salzsäure mittelst des Mangansuperoxyds in den Entwickelungsgefässen verbleibt. Dieser Rückstand enthält, wenn natürliches Superoxyd (Braunstein) angewendet wurde, neben einer der aufgelösten Mangansuperoxydmenge äquivalenten Quantität Manganchlorür eine beträchtliche Menge freier Säure, sowie Eisenchlorür und andere Chlorverbindungen, da im Braunstein stets grössere oder geringere Mengen von fremdartigen Beimengungen vorkommen. Wird aber das künstliche, auf die zu erörternde Weise dargestellte Mangansuperoxyd verarbeitet, so enthalten jene flüssigen Rückstände fast gar nichts anderes als Manganchlorür, und Weldon's Verfahren besteht einfach darin, dass zunächst 1 Aeq. Kalk zugesetzt wird, ohne dass man den Rückstand aus der Retorte herausnimmt, worauf dann in das aus Manganoxydul und Chlorcalcium bestehende Gemisch atmosphärische Luft eingepresst wird. Dadurch wird das weisse Oxydulhydrat rasch auf eine sehr dunkel gefärbte höhere Oxydationsstufe gebracht. Nachdem sich dieses Oxyd abgesetzt hat, wird die über ihm stehende Chlorcalciumlösung zum grössten Theile abgezogen und jenes ist dann zur ferneren Behandlung mit Salzsäure

1) Jahresbericht 1867 p. 215; 1868 p. 222.

behufs der Chlorentwickelung bereit. Bei dieser bildet sich wieder genau ebenso viel Manganchlorür, als vorher in Oxyd umgewandelt wurde. Diese Reihe von einfachen Operationen wird nun auf gleiche Weise wiederholt und damit wird beliebig lange fortgefahren. Auf diese Art wird das Mangan in einem und demselben Gefässe einem beständigen Kreislaufe regelmässig wiederkehrender Umwandlungen unterworfen, insofern es zunächst aus Chlorür in Oxydul, aus Oxydul in ein höheres Oxyd, welches bei der Behandlung mit Salzsäure Chlor abzugeben vermag und dann wieder in Chlorür umgewandelt wird, und so fort.

Was nun den Sauerstoffgehalt des nach Weldon's Verfahren erzeugten Oxydes betrifft, so lässt sich eigentlich nur die Entstehung der Verbindung Mn_2O_3 (des Manganoxyds oder Sesquioxyds) erwarten; allein es entsteht in der That eine sauerstoffreichere Verbindung. Die gedachte Verbindung Mn_2O_3 lässt sich in der Praxis — wenigstens vom Standpunkte des Chlorfabrikanten aus — als ein Gemenge oder als eine Verbindung von 1 Aeq. = 55,5 Proc. Superoxyd (MnO_2) mit 1 Aeq. oder etwa 45,5 Proc. Oxydul (MnO) betrachten. Das durch den angegebenen Process erhaltene Oxyd enthält dagegen meistens gegen 70 Proc. Superoxyd, also eine Quantität von dieser Oxydationsstufe, welche einer Verbindung von 3 Aeq. Superoxyd mit 2 Aeq. Oxydul entspricht. Die sauerstoffreichsten natürlichen Manganoxyde (Braunsteine), welche den Chlorfabrikanten gewöhnlich zu Gebote stehen, enthalten ungefähr 70 Proc. Superoxyd; für die Praxis, wenigstens für die Chlorfabrikation, ist jedoch ein natürliches Oxyd, beziehungsweise Superoxyd, von weit geringerem Werthe als ein künstlich dargestelltes, bedeutend weniger Sauerstoff enthaltendes Oxyd. Der Grund davon ist der, dass ein dichtes, hartes, wasserfreies, natürliches Manganoxyd mit einem grossen Ueberschusse von Säure digerirt werden muss, um Chlor zu geben, so dass die Rückstände eine bedeutende Menge freier Säure enthalten, welche für die Praxis verloren ist, während ein frisch gefälltes künstliches Oxydhydrat, beziehungsweise Superoxydhydrat, da es in äusserst fein zertheiltem Zustande in der Retorte vorhanden ist, zu seiner Auflösung nur eines einzigen Säureäquivalentes bedarf, so dass ein durchaus keine freie Säure enthaltender Rückstand resultirt. Bei Anwendung eines 70 Proc. Superoxyd enthaltenden Braunsteins ist es nur selten möglich, mehr als ein Sechstel des Chlorgehaltes der angewendeten Salzsäure im freien Zustande zu erhalten, wogegen ein künstlich dargestelltes Oxyd von weniger als 60 Proc. Gehalt ein volles Drittel des in der benutzten Salzsäure enthaltenen Chlors giebt, zwar mit weit geringerem Aufwande an Zeit, Arbeit und Brennmaterial, als das natürliche Oxyd bedarf, um die halbe Menge Chlor zu liefern. Somit wird dem Fabrikanten bei Anwendung des im Vorstehenden beschriebenen Verfahrens nicht allein die Ausgabe für den zur Fällung des Mangan-

oxyduls nöthigen Kalk und für die zur Höheroxydation des Manganoxyduls erforderliche Arbeit vollständig ersetzt, sondern er erspart auch jedes sechste oder siebente Pfund seiner Produkte (Chlorkalk etc.), dessen Werth er bisher für den Ankauf von Braunstein zu verwenden hatte; überdies — und dieser Punkt ist von nicht geringer Bedeutung — ermöglicht ihm das Verfahren die Erzeugung einer doppelten Quantität jener Produkte aus einer gegebenen Quantität Salzsäure.

Die ausserordentliche Einfachheit des Weldon'schen Verfahrens sichert demselben einen unbedingten Vorzug gegenüber anderen, zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen, mehr oder weniger complicirten und in Folge dessen nicht ohne grössere oder geringere Schwierigkeiten ausführbaren Methoden, die ausserdem kostspielige Apparate erheischen.

§. 249.

β) Verwerthung der Chlorrückstände ohne Regeneration von Mangansuperoxyd. Nicht immer hat man die Erzeugung von Mangansuperoxyd bei der Verarbeitung der Chlorrückstände im Auge. So fällt Max Schaffner[1]) in Aussig das Manganchlorür mit Kalk (vergl. Seite 539) und calcinirt den Niederschlag nach dem Trocknen in einem Flammenofen. Man erhält so ein eisenhaltiges Manganoxyd-Oxydul, welches beim Hohofenprocess als Zuschlag dient. Das Eisen erhält hierdurch einen grossen Mangangehalt, der es zum Bessemerprocess geeignet macht. Aus der nebenbei sich bildenden Chlorcalciumlösung wird durch Kammerschwefelsäure für die Papierfabrikation als Füllstoff besonders gut geeigneter Gyps (Annalin) gefällt.

In der von Maleherbe vorgeschlagenen und von E. Kopp und A. Stromeyer verbesserten Methode der Sodafabrikation aus Schwefelnatrium und Eisen (vergl. Seite 276)[2]) lässt sich das Eisenoxyd und Eisencarbonat durch die entsprechenden Manganverbindungen ersetzen. Mangancarbonat kann ferner Schwefelnatrium in Soda überführen und zur Fabrikation der übermangansauren Salze Verwendung finden.

Anton Leykauf (in Nürnberg)[3]) will die Chlorrückstände zur Darstellung einer violetten Farbe (Nürnberger Violett), einer Verbindung von Manganoxyd und Ammoniak mit Phosphorsäure verwenden.

Es ist endlich nicht unerwähnt zu lassen, dass die Chlorrückstände ebenso gut wie Eisenvitriol, Zinkvitriol und Chlorzink als desodorisirendes Desinfektionsmittel Verwendung finden können.

1) Jahresbericht 1868 p. 225.

2) Fr. Knapp und Waldeck haben (Dingler's polyt. Journal CXCII p. 417) obiges Verfahren von Neuem untersucht.

3) Jahresbericht 1868 p. 326.

§. 250.

Bleichsalze anderer Art.

Neben dem Chlorkalk finden verschiedene andere Bleichsalze Anwendung, von den Chloralkalien hauptsächlich das unterchlorigsaure Kali oder Chlorkali (hypochlorite de potasse, chlorure de potasse, Eau de Javelle, *Ley of Javelle*) und das unterchlorigsaure Natron oder Chlornatron (hypochlorite de soude, chlorure de soude, Liqueur de Labarraque). Man stellt diese Substanzen in wässeriger Lösung dar, indem man durch eine Lösung ätzender (I) oder kohlensaurer Alkalien (II) einen Strom Chlorgas leitet:

(I) Kali 2 KO, HO; Chlorgas 2 Cl geben Chlorkali (KO, ClO + KCl); Wasser 2 HO

(II) Kohlensaures Kali 4 KO, CO_2; Chlorgas 2 Cl geben Chlorkali (KO, ClO + KCl); Zweifach-kohlensaures Kali 2 KO, 2 CO_2.

Der letzteren Vorschrift giebt man den Vorzug. Man löst 1 Theil Potasche (oder 2 Theile Soda) in 8 Theilen Wasser und leitet durch die Flüssigkeit in der Kälte Chlorgas; es scheidet sich dabei Chlorkalium (oder bei Bereitung von Chlornatron kochsalzhaltiges zweifach-kohlensaures Natron) ab.

Häufig stellt man die Chloralkalien durch Zersetzen einer wässerigen Lösung von Chlorkalk mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Alkali dar; es scheidet sich kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk ab, während unterchlorigsaures Alkali und Chlorür gelöst bleiben.

Leitet man zu einem Gemenge von 24 Th. Potasche und 1 Th. Wasser Chlorgas, so erhält man ein trockenes Gemenge von unterchlorigsaurem Kali, Chlorkalium und zweifach-kohlensaurem Kali, welches sehr gut als Bleichmittel angewendet werden kann.

Die Chloralkalien werden in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Sie sind bald wasserhell, bald rosenroth. Letztere Farbe rührt von einem Mangangehalt her, welchen man ihnen absichtlich zur Erzeugung der gebräuchlichen rothen Farbe giebt. Zu diesem Zweck setzt man eine kleine Menge des Rückstandes von der Entwickelung des Chlorgases zu der Flüssigkeit, in welcher in kurzer Zeit das Mangan des Manganchlorürs in übermangansaures Kali übergeht. Die durch Einleiten von Chlor in Soda erhaltene Bleichflüssigkeit besitzt in Folge ihres Gehaltes an Natronbicarbonat die Eigenschaft, Eisenoxydhydrat zu lösen; man kann daher mit ihrer Hülfe Tinte aus Geweben vollständig entfernen, während die durch Zersetzung des Chlorkalkes erhaltene Flüssigkeit diese Eigenschaft nicht besitzt, sondern die Tintenflecken in Eisenoxydhydratflecken überführt.

Durch Zersetzen eines wässerigen Chlorkalkauszuges mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde erhält man die unterchlorigsaure Thonerde (Chloralaunerde, Wilson's Bleichflüssigkeit), welche von v. Kurrer[1]) und neuerdings von Orioli[2]) zum Bleichen und zum Desinficiren empfohlen wurde. Als Bleichmittel wirkt diese Verbindung lediglich durch Abgabe von Ozon, während Chloraluminium sich bildet ($Al_2O_3, 3\,ClO = 6\,\Theta + Al_2Cl_3$).

Das unterchlorigsaure Zinkoxyd (Varrentrapp's Bleichsalz) wird durch Zersetzen von Chlorkalklösung mit Zinkvitriol dargestellt. Wie Balard gezeigt hat, geht die Zersetzung in der Art vor sich, dass Calciumsulfat und Zinkoxyd sich niederschlagen und in der Flüssigkeit freie unterchlorige Säure bleibt. Wendet man statt des Zinkvitriols Chlorzink an, so bleibt die unterchlorige Säure mit Chlorcalcium gemengt. Von dieser in dem Zeugdruck von Sacc[3]) warm empfohlenen Flüssigkeit lassen sich nach Varrentrapp[4]) mannichfaltige Vortheile ziehen, so beim Entfuseln des Spiritus, wo man an Chlorkalk spart, wenn man demselben Chlorzink zusetzt. Beim Bleichen von Geweben, Garn und Papier ist Chlorzink stets der Mineralsäure zum Zersetzen des Chlorkalkes vorzuziehen, weil man weniger Gefahr läuft, die Pflanzenfaser zu beschädigen. Bei der Papierbleiche kann der Niederschlag von Gyps und Zinkoxyd (falls man Zinkvitriol anwendet) der Faser beigemengt bleiben.

Die unterchlorigsaure Magnesia (Chlormagnesia, Ramsay's oder Grouvelle's Bleichflüssigkeit), durch Zersetzen einer Lösung von Magnesiumsulfat (Bittersalz) mit Chlorkalk dargestellt, ist wie die Thonerdeverbindung ein energisches Bleichmittel[5]). Vor dem Chlorkalk hat sie (nach Versuchen von Jokisch[6])) bei ihrer Anwendung zum Bleichen zarterer Stoffe den Vorzug des Fehlens der Nebenwirkung einer ätzenden alkalischen Erde.

Das unterchlorigsaure Baryt (Chlorbaryt $BaO, ClO + BaCl$), analog dem Chlorkalk durch die Einwirkung von Chlorgas auf Barythydrat dargestellt, ist von v. Kurrer und von Grouvelle zum Bleichen (vergl. Seite 443) empfohlen worden. Mit Zinkvitriol zerlegt fällt ein Gemenge von Barytweiss und Zinkoxyd nieder und in der Lösung bleibt unterchlorige Säure.

1) H. v. Kurrer, Kunst zu bleichen, Nürnberg 1831 p. 83.
2) Jahresbericht 1860 p. 188.
3) Jahresbericht 1859 p. 548.
4) Jahresbericht 1860 p. 190.
5) H. v. Kurrer, Kunst zu bleichen, Nürnberg 1831 p. 82.
6) Jahresbericht 1866 p. 602.

Chlorometrie[1]).

§. 251.

Da bei der Anwendung des Chlorkalks nur der darin enthaltene unterchlorigsaure Kalk nebst seinem Aequivalent Chlorcalcium in Betracht kommen kann, so ist es von Wichtigkeit, die Menge des bleichend wirkenden Chlors im Chlorkalk zu bestimmen, indem davon der Werth des Chlorkalks abhängt. Dasjenige Chlor, welches zur Bildung von chlorsaurem Kalk und zur Bildung von überschüssigem Chlorcalcium dient, kommt hierbei nicht in Betracht.

Die Operationen, durch welche man die Menge des in dem Chlorkalk enthaltenen verwerthbaren Chlors erfährt, fasst man mit dem Namen der Chlorometrie zusammen. Wie wichtig chlorometrische Proben für den Techniker sind, geht daraus hervor, dass viele Chlorkalksorten des Handels höchstens 21, zuweilen aber nicht einmal 12 Proc. wirksames Chlor enthalten.

Die Methoden der Chlorbestimmung beruhen auf der Eigenschaft des Chlors, bei Gegenwart von Wasser durch Bildung von Ozon oxydirend zu wirken, so wird z. B. arsenige Säure durch Chlor und Wasser in Arsensäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Arsenige Säure } AsO_3\\ \text{Wasser } 2\,HO\\ \text{Chlor } 2\,Cl\end{array}\right\}\ \text{geben}\ \left\{\begin{array}{l}\text{Arsensäure } AsO_5\\ \text{Chlorwasserstoff } 2\,ClH.\end{array}\right.$$

Indigblau geht durch einen analogen Vorgang in Isatin über. Aus diesem Schema folgt, dass die Menge des frei werdenden ozonisirten Sauerstoffs genau der Menge des freien und verwerthbaren Chlors entspricht, dass mithin aus der Quantität eines Oxydationsproduktes, das durch die Einwirkung von Chlor (Chlorkalk) gebildet wurde, ein Schluss auf die Menge des verwerthbaren Chlors gezogen werden kann. Jedem Aequivalent freien Chlors entspricht ein Aequivalent Sauerstoff, welches sich mit der zu oxydirenden Substanz verbindet. Es können jedoch[2])

1) Literatur: Fr. Jul. Otto, Lehrbuch der Chemie, Braunschweig 1865 Bd. II 2. Abtheil. p. 542; Varrentrapp, Handwörterbuch der Chemie, Braunschweig 1859 II 2 p. 1097; Fr. Mohr, Lehrbuch der Titrirmethoden, Braunschweig 1862 2. Aufl. p. 288, 293, 295; A. Bauer, Lehrbuch der techn.-chem. Untersuchungsmethoden, Wien 1864 p. 137; P. Bolley, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungsmethoden, 3. Aufl. Leipzig 1865 p. 272; Ad. Wurtz, Dictionnaire de chimie, Paris 1869 Vol. II p. 873; Bunsen, Annal. der Chemie u. Pharm. LXXXI p. 265; Pharm. Centralbl. 1853 p. 545; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1853 p. 619; R. Wagner, Jahresbericht 1859 p. 162; 1864 p. 182; Fr. Schulze, Jahresbericht 1864 p. 183; G. Lunge, Jahresbericht 1868 p. 219.

2) Jahresbericht 1868 p. 216.

in gewissen Chlorkalksorten Verbindungen vorkommen, die zwar den Indig entfärben, jedoch auf die arsenige Säure nicht oxydirend wirken.

Von den vielen chlorometrischen Proben, welche vorgeschlagen worden sind, seien angeführt:

Probe von Descroizilles[1]). Die Probe von Descroizilles gründet sich auf die oxydirende (zerstörende) Wirkung des freien oder verwerthbaren Chlors auf Indigblau.

Man stellt eine Lösung dar von 1 Th. gepulvertem Guatemala-Indig in 9 Th. concentrirter Schwefelsäure, indem man beide 6—8 Stunden lang bei 100° digerirt, und verdünnt die Lösung mit 990 Th. Wasser, so dass man genau 1 Liter (= 1000 Kubikcentimeter) Flüssigkeit hat, welche den Namen berthollimetrische Flüssigkeit führt. Die Prüfung des Chlorkalks wird in einer graduirten, mit einem Glasstöpsel versehenen Röhre, dem Berthollimeter (Decolorimeter, Chlorometer), vorgenommen. Man bringt in dieselbe eine kleine Menge der Indiglösung und setzt dann von dem zu prüfenden Chlorkalk in wässeriger Lösung so viel hinzu, dass unter Umschütteln die blaue Farbe in Braungelb übergegangen ist. Man liest nun die Grade der Chlorlösung ab, die man zusetzen musste, um diese Wirkung hervorzubringen. Je weniger man von der Chlorlösung hinzusetzen musste, desto mehr Chlor enthielt sie.

Obgleich man annimmt, dass das Chlor nur das Indigblau, nicht aber das Indigroth und Indigbraun zerstöre, welche letztere während der Probe, mit Salzsäure verbunden, in braunen Flocken sich abscheiden, so ist es doch nicht möglich, dass die Probe von Descroizilles ein hinreichend genaues Resultat gäbe, da das Indigblau selbst in den besten Sorten Indigs in so verschiedener Menge sich findet, dass man die Probe umgekehrt und das Chlorwasser zur Bestimmung des Werthes des Indigs angewendet hat.

Probe von Gay-Lussac[2]). Gay-Lussac benutzte die oxydirende Wirkung des Chlorkalks auf arsenige Säure. Als Vergleichungspunkt dient ein Volumen trockenes Chlorgas, das in einem gleichen Volumen Wasser gelöst ist. Wenn man diese Lösung in eine in 100 Theile getheilte (graduirte) Röhre (Bürette) giesst, so entspricht jeder Theil einem Hundertstel Chlor. Andererseits stellt man eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure und Wasser dar, von der Stärke, dass bei gleichem Volumen beide Lösungen sich gegenseitig zersetzen.

Gewöhnlich nimmt man 1 Liter Chlorgas, welches man in 1 Liter

1) F. A. Descroizilles, Der Alkalimeter, Acetimeter und Polimeter. Aus dem Französischen übersetzt von Schaumburg. Eisenach 1833 p. 77.

2) Gay-Lussac, Nouvelle instruction sur la chlorométrie, Annal. de Chim. et de Phys. Novembre 1825.

destillirtem Wasser löst; die Normallösung von arseniger Säure wird durch das Liter Chlorwasser vollständig zu Arsensäure oxydirt.

Nimmt man nun eine Lösung von Chlorkalk oder einer anderen Bleichflüssigkeit (Chlorkali oder Chlornatron), deren Chlorgehalt oder Entfärbungsvermögen man kennen lernen will, so kann man, wenn man diese Flüssigkeit in eine Lösung von arseniger Säure giesst, aus der Menge, die zum Zersetzen des Chlorkalks erforderlich ist, auf die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Chlormenge einen sicheren Schluss ziehen.

Bei der Ausführung der Probe zerreibt man 10 Grm. des zu prüfenden Chlorkalks mit Wasser und setzt dann, das Unaufgelöste auswaschend, so viel destillirtes Wasser hinzu, dass das Volumen der Flüssigkeit genau 1 Liter beträgt. Hierzu wendet man die Flasche *A* (Fig. 136) an, welche, bis zum Striche *C* gefüllt, genau 1 Liter fasst.

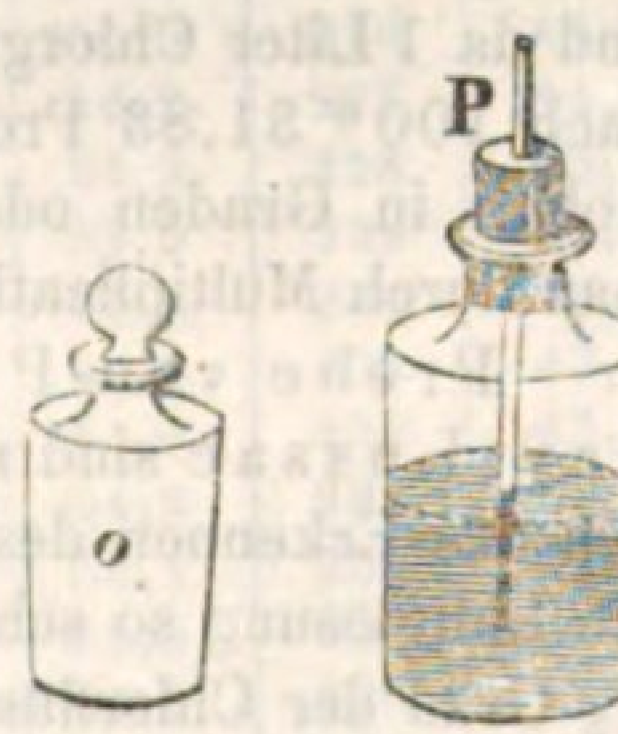
Fig. 136.



Fig. 137.



Fig. 138.



Mit dieser Flüssigkeit füllt man eine graduirte Bürette (Fig. 137) bis zum 0-Strich; dieselbe hat 200 Striche, 100 derselben sind gleich 10 Kubikcentimetern. Hierauf bringt man vermittelst der Pipette *B* (Fig. 136) 10 Kubikcentimeter der Lösung der arsenigen Säure in das Mischungsgefäss *O* (Fig. 138), setzt einen Tropfen Indiglösung aus der Flasche *P* (Fig. 138) hinzu, damit die Flüssigkeit schwach blau gefärbt erscheint, und fügt dann aus der Bürette Chlorkalklösung hinzu, bis die Färbung fast nicht mehr zu bemerken ist. Darauf setzt man abermals einen Tropfen Indiglösung hinzu und dann so lange Chlorkalklösung, bis die Flüssigkeit entfärbt und wasserhell ist.

Zur Darstellung der Normallösung von arseniger Säure löse man durch gelindes Sieden 4,4 Grm. arseniger Säure in etwa 300 Kubik-

centimeter chemisch reiner, verdünnter Salzsäure und setze der Lösung nach dem Erkalten so viel Wasser zu, bis das Ganze $^9/_{10}$ eines Liters messe. 10 Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit werden nun vermittelst der normalen Chlorlösung titrirt. Angenommen, sie zeige etwas über 111°, also 111,1, so wäre sie um $^1/_9$ zu stark; es müsste ihr daher noch $^1/_9$ ihres Volumens Wasser zugesetzt werden. Da man aber zur ersten Probe schon 10 Kubikcentimeter verwendet hat, so wäre das Gesammtvolumen noch $\frac{111,1 \times 890}{100} = 988,79$. 98,79 Kubikcentim. Wasser blieben der Arsenlösung also noch zuzusetzen, um ihr den Normaltitre zu geben. Diese Verhältnisse würden auch in der That eintreten, wenn die angewendete arsenige Säure chemisch rein wäre, was wol aber selten der Fall ist. Man begnügt sich daher mit einem Volumen von 970 bis 990 Kubikcentimetern.

Aus der nachstehenden Tabelle (s. Seite 675) ergiebt sich, wenn man die verbrauchten Grade der Chlorkalklösung abliest, der Gehalt des Chlorkalks an Chlor in Tausendtheilen eines gleichen Volumens Chlorgas.

Gay-Lussac gründet seine Bestimmung auf den Chlorgehalt, dem Volumen nach berechnet. Enthalten 10 Grm. Chlorkalk 1 Liter Chlorgas bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand, so hat er 100 Grade, und da 1 Liter Chlorgas 3,183 Grm. wiegt, so entsprechen dem Gewicht nach 100° 31,83 Proc. Chlor. Es ist daher gleichgültig, ob man den Gehalt in Graden oder in Procenten ausdrückt. Die Procente findet man durch Multiplication der Grade mit 0,3183.

Probe von Penot[1]). Bei der Anwendung der Methode von Gay-Lussac sind zwei Umstände in der Praxis störend, einmal nämlich das Erkennen des totalen Verschwindens der blauen Färbung, wenn die Indiglösung so schwach ist, dass zwei Tropfen derselben schon von $^1/_3$ Grad der Chlorflüssigkeit gebleicht werden; das andere Mal die Bestimmung der Grade durch Rechnung oder durch Aufschlagen der Gay-Lussac'schen Tabellen. Diese Umstände haben Penot in Mühlhausen veranlasst, die Chlorbestimmung dahin abzuändern, dass er anstatt der Indiglösung ein farbloses jodirtes Papier anwendet, welches sich bei der geringsten Menge freier Säure blau färbt, und eine alkalische Lösung der arsenigen Säure. Das Reagenspapier wird nach folgender Vorschrift dargestellt: Man erhitzt bis zur vollständigen Auflösung und Entfärbung

1 Grm. Jod,
7 „ krystallisirtes kohlensaures Natron,
3 „ Kartoffelstärkemehl,
$^1/_4$ Liter Wasser.

1) Jahresbericht 1855 p. 105.

Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.	Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.	Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.	Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.	Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.
10	1000	59	169	108	92,6	157	63,7	206	48,5
11	909	60	167	109	91,7	158	63,3	207	48,3
12	833	61	164	110	90,9	159	62,9	208	48,1
13	769	62	161	111	90,1	160	62,5	209	47,8
14	714	63	159	112	89,3	161	62,1	210	47,6
15	667	64	156	113	88,5	162	61,7	211	47,4
16	625	65	154	114	87,7	163	61,4	212	47,1
17	588	66	151	115	86,9	164	61,0	213	46,9
18	555	67	149	116	86,2	165	60,6	214	46,7
19	526	68	147	117	85,5	166	60,2	215	46,5
20	500	69	145	118	84,7	167	59,9	216	46,3
21	476	70	143	119	84,0	168	59,5	217	46,1
22	454	71	141	120	83,3	169	59,1	218	45,9
23	435	72	139	121	82,6	170	58,8	219	45,7
24	417	73	137	122	82,0	171	58,5	220	45,5
25	400	74	135	123	81,3	172	58,1	221	45,2
26	385	75	133	124	80,6	173	57,8	222	45,0
27	370	76	131	125	80,0	174	57,5	223	44,8
28	357	77	130	126	79,4	175	57,1	224	44,6
29	345	78	128	127	78,7	176	56,8	225	44,4
30	333	79	127	128	78,1	177	56,5	226	44,2
31	323	80	125	129	77,5	178	56,2	227	44,0
32	312	81	123	130	76,9	179	55,9	228	43,8
33	303	82	122	131	76,3	180	55,5	229	43,6
34	294	83	120	132	75,7	181	55,3	230	43,5
35	286	84	119	133	75,2	182	54,9	231	43,3
36	278	85	118	134	74,6	183	54,6	232	43,1
37	271	86	116	135	74,1	184	54,3	233	42,9
38	263	87	115	136	73,5	185	54,1	234	42,7
39	256	88	114	137	73,0	186	53,8	235	42,5
40	250	89	112	138	72,5	187	53,5	236	42,4
41	244	90	111	139	71,9	188	53,2	237	42,2
42	238	91	110	140	71,4	189	52,9	238	42,0
43	233	92	109	141	70,9	190	52,6	239	41,8
44	227	93	107	142	70,4	191	52,4	240	41,7
45	222	94	106	143	69,9	192	52,1	241	41,5
46	217	95	105	144	69,4	193	51,8	242	41,3
47	213	96	104	145	69,0	194	51,5	243	41,1
48	208	97	103	146	68,5	195	51,3	244	41,0
49	204	98	102	147	68,0	196	51,0	245	40,8
50	200	99	101	148	67,6	197	50,8	246	40,6
51	196	100	100	149	67,1	198	50,5	247	40,5
52	192	101	199	150	66,7	199	50,3	248	40,3
53	189	102	198	151	66,2	200	50,0	249	40,2
54	185	103	97,1	152	65,8	201	49,7	250	40,0
55	182	104	96,1	153	65,4	202	49,5		
56	179	105	95,2	154	64,9	203	49,3		
57	175	106	94,3	155	64,5	204	49,0		
58	172	107	93,4	156	64,1	205	48,8		

Hieraufsetzt man zur Lösung so viel Wasser, dass das Gesammtvolumen $^1/_2$ Liter beträgt, und tränkt damit weisses Papier, welches nach dem Trocknen das jodirte Papier darstellt.

Zur Bereitung der Probeflüssigkeit löst man in der Wärme:

4,4 Grm. arsenige Säure,
13 „ krystallisirtes kohlensaures Natron
in $^3/_4$ Liter Wasser

und ergänzt dann das Ganze mit Wasser zu 1 Liter. Von dem zu prüfenden Chlorkalk löst man auf gewöhnliche Weise 10 Grm. in 1 Liter Wasser. Das Alkalimeter wird mit der Probeflüssigkeit gefüllt und von dieser nach und nach in die Chloralkalilösung gegossen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf das jodirte Papier gebracht, keine Färbung mehr bewirkt. Die verbrauchten Grade geben direct den Grad des Chlorkalks oder die Anzahl von Litern Chlorgas an, welche in 1 Kilogr. des untersuchten Chlorkalks enthalten sind [1]).

Methode von Mohr. Nach ihr ist das vorstehende Verfahren von Penot modificirt. Man bereitet die Arsenlösung in folgender Weise: Man wägt 4,95 Grm. reiner trockener arseniger Säure ab, bringt sie in eine kleine Kochflasche und giesst eine Lösung von chemisch reinem kohlensauren Natron, am zweckmässigsten doppelt-kohlensaures Natron (ungefähr 10 Grm.) hinzu und erhitzt, bis sich die arsenige Säure unter Aufbrausen zu einer klaren Flüssigkeit gelöst hat. Die klare Lösung giesst man in eine Literflasche, welche schon etwas destillirtes Wasser enthält, spült reichlich die Kochflasche nach und füllt endlich die Literflasche bis zur Marke an. Diese Flüssigkeit ist ganz unempfindlich gegen den atmosphärischen Sauerstoff. Die Jodflüssigkeit stellt man durch Auflösen von 12,7 Grm. Jod vermittelst Jodkalium und Verdünnen mit Wasser bis zu 1 Liter dar. Das jodirte Papier ist einfaches Jodstärkepapier; es lässt sich auch entbehren, wenn man *ex tempore* etwas Stärkelösung mit einigen Tropfen Jodkalium auf einem Porcellanteller mit dem Finger verstreicht. Man führt die Chlorkalkprobe aus, indem man den Chlorkalk erst trocken und dann mit Wasser zerreibt und die aufgelockerten Theile in einer Mischflasche mit weitem Halse schlämmt. Die am Boden des Mörsers bleibenden festen Theile werden zerrieben und abgeschlämmt bis der Mörser leer und ganz rein ist. Nachdem man die Flüssigkeit abgemessen hat, giebt man Arsenlösung hinzu, bis das Betupfen eines Jodstärkepapiers keine blauen Flecken mehr erzeugt. Alsdann wird Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau jodirt.

Beispiel. Zu 1 Grm. Chlorkalk brachte man 72 Kubikcentimeter arsenigsaures Natron; es wurden verbraucht 0,2 Kubikcentimeter Jodlösung

1) A. Claude hat eine Abänderung des Chlorprobeverfahrens von Gay-Lussac und Penot beschrieben im Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1854 p. 663.

(Titer: gleich stark wie die Arsenlösung, d. h. Volumen gegen Volumen), folglich blieben 71,8 Kubikcentimeter arsenigsaures Natron. Der Chlorkalk enthält demnach 25,460 Proc. wirksames Chlor, da jedes Kubikcentimeter der verbrauchten Arsenlösung 0,00355 Grm. wirksamem Chlor entspricht (0,00355 + 71,8 = 0,2546).

§. 252.

Unter den chlorometrischen Methoden, die sich auf die Oxydation von unterschwefligsaurem Natron oder von schwefliger Säure gründen, seien nachstehende angeführt.

Auf die Eigenschaft des freien Chlors, schweflige Säure und unterschweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren, gründete vor längerer Zeit Duflos eine Chlorkalkprobe. Darauf fussend bildete Nöllner[1]) seine chlorometrische Probe. Sie beruht auf der Umwandlung von unterschwefligsaurem Natron durch das Chlor in schwefelsaures und Ausfällen der Schwefelsäure durch Barytsalz. Man zerreibt ungefähr 1 Grm. Chlorkalk mit 2 Grm. unterschwefligsaurem Natron in einem Mörser, bringt das Ganze mit Wasser in ein Kölbchen, erwärmt im Wasserbade und zersetzt das im Ueberschuss zugesetzte unterschwefligsaure Natron mit Salzsäure so lange, bis die Flüssigkeit klar und der Schwefel in Tropfen zusammengeballt ist. Aus dem Filtrat wird dann durch Chlorbarium schwefelsaurer Baryt gefällt und gewogen.

$$\left.\begin{array}{l} NaO, S_2O_2 \\ 3\,HO \\ 4\,Cl \end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{l} 2\,SO_3 \\ NaCl \\ 3\,ClH. \end{array}\right.$$

Es entsprechen 2 Aeq. Schwefelsäure 4 Aeq. Chlor oder 1 Aeq. BaO, SO_3 = 2 Aeq. Chlor, also 116,8 Gewichtstheile schwefelsaurer Baryt entsprechen 71,5 Gewichtstheilen Chlor. Da das unterschwefligsaure Natron an der Luft sowol trocken, wie in Auflösung unveränderlich ist, da ferner die Umwandlung desselben durch Chlor in schwefelsaures Salz so leicht geschieht und bei der Zersetzung durch Salzsäure auch nur schweflige Säure und Schwefel, ohne Spur von Schwefelsäure, gebildet werden, so ist Nöllner geneigt, dieser Methode vor allen den Vorzug zu geben. Eine als Handelswaare gute Sorte Chlorkalk muss nach Nöllner's Methode wenigstens die Hälfte schwefelsauren Baryt liefern, was 30 Proc. Chlor entspricht. Wenn nun auch die Genauigkeit der Methode nichts zu wünschen übrig lässt, vorausgesetzt, dass das angewendete unterschweflige Natron vollkommen schwefelsäurefrei und die Salzsäure frei von Chlor ist, so sind doch aber, was Schnelligkeit derselben im Vergleich mit den Titrirmethoden betrifft, einige Bedenken zu erheben, namentlich wenn, wie Nöllner vorschreibt, die Beschleunigung mit dadurch erreicht werden soll, dass das noch feuchte

1) Dingl. polyt. Journ. CXXXVIII p. 202; Jahresbericht 1855 p. 102.

Filter mit dem schwefelsauren Baryt im Platintiegel getrocknet und sofort darin geglüht werden soll.

Fordos und Gélis[1]) empfehlen gleichfalls unterschwefligsaures Natron anstatt der arsenigen Säure bei der Probe von Gay-Lussac. Zur Darstellung der Normalflüssigkeit löst man 2,77 Grm. unterschwefligsaures Natron in 1 Liter Wasser. Diese Flüssigkeit, welche der Gay-Lussac'schen Arsenlösung äquivalent ist, würde genau ihr gleiches Volumen Chlor zerstören.

Nachdem man in das Mischungsglas 10 Kubikcentimeter der Normallösung von unterschwefligsaurem Natron gegossen hat, muss man 100 Theile Wasser hinzufügen, das Gemisch schwach ansäuern und mit einigen Tropfen Indiglösung färben. Wenn man dann die zu probirende Chlorkalklösung hineingiesst, so wird sie sich wie die Arsenlösung verhalten, d. h. die blaue Farbe wird sehr lange verbleiben und nur dort allmälig zerstört werden, wo die Chlorflüssigkeit hinfällt; dies gestattet, den Zeitpunkt, wo die Operation ihr Ende erreicht hat, genau zu erkennen. Da die Auflösungen der unterchlorigsauren Salze neutral oder alkalisch sind, so muss, damit ihre Einwirkung auf das unterschwefligsaure Natron vollständig erfolgen kann, die Flüssigkeit schwach sauer sein. Die Säure veranlasst nicht aus der Flüssigkeit einen Niederschlag von Schwefel, wenn die Flüssigkeit auf die angegebene Weise mit Wasser verdünnt worden ist und, wenn man rasch operirt, lässt sich nach dieser Methode der Titre des Bleichsalzes genau bestimmen.

Nach Wagner (1859) wird die Chlorkalkprobe auf jodometrischem Wege ausgeführt, indem man aus einer mit Salzsäure angesäuerten schwachen Jodkaliumlösung (1 : 10) durch Chlorkalklösung Jod ausscheidet und die ausgeschiedene Jodmenge mittelst unterschwefligsauren Natrons bestimmt:

Jod J	= 127	geben	Jodnatrium NaJ	= 150
Unterschwefligsaures Natron 2 (NaO, S_2O_2 + 5 HO)	= 248		Tetrathionsaures Natron NO,S_4O_5	= 135
			Wasser 10 HO	= 90
	375			375

Die Ausführung der Probe geschieht auf folgende Weise: 100 Kubikcentimeter der milchigen Chlorkalklösung (= 1 Grm. Chlorkalk), durch Lösen von 10 Grm. Chlorkalk in Wasser bis zu 1 Liter (unter Anwendung der Schüttelflasche) erhalten, mischt man mit 25 Kubikcentimeter Jodkaliumlösung und setzt verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Die klare, dunkelbraune Lösung wird mit unterschwefligsaurem Natron (24,8 Grm. Salz in 1 Liter; 1 Kubikcentimeter der Lösung entspricht 0,0127 Grm. Jod oder 0,00355 Grm. Chlor) farblos titrirt.

1) Jahresbericht 1855 p. 103.

Bunsen's[1]) unübertreffliche volumetrische Analyse mittelst Jod und einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure ist selbstverständlich auch zur Chlorkalkprobe anwendbar.

§. 253.

Von den zahllosen chlorometrischen Methoden anderer Art seien nur noch die Methoden von Runge, Marezeau und von Graham-Otto geschildert.

Probe von Runge. Das chlorometrische Verfahren von Runge beruht darauf, dass 1) Chlorkalk, mit einer Auflösung von Eisenchlorür zusammengebracht, letzteres in Eisenchlorid überführt, dessen Menge in einem bestimmten Verhältniss zu dem in dem Chlorkalk enthaltenen verwerthbaren Chlor steht; 2) Kupfer sich in reiner Salzsäure nicht löst, auch in der Siedehitze nicht, wenn die Luft ausgeschlossen ist; 3) dagegen sogleich eine Auflösung des Kupfers erfolgt, wenn die Flüssigkeit Eisenchlorid enthält; indem das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt wird, während das Kupfer in Kupferchlorür übergeht:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Eisenchlorid } Fe_2Cl_3\\ \text{Kupfer } 2\,Cu\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l}\text{Eisenchlorür } 2\,FeCl\\ \text{Kupferchlorür } Cu_2Cl.\end{array}\right.$$

Man verfährt in folgender Weise: Man schüttet in einen langhalsigen Kolben 2 Grm. des zu prüfenden Chlorkalks, giesst 30 Grm. destillirtes Wasser darauf, bringt eine Auflösung von Eisenchlorür, die man unmittelbar vor Anstellung des Versuchs durch Auflösen von 0,6 Grm. reinem Eisen in Salzsäure dargestellt hat, dazu und schüttelt um. Darauf giesst man Salzsäure im Ueberschuss hinzu, legt ein Stück Kupferblech von genau 4 Grm. Gewicht hinein und kocht so lange, bis die dunkle Farbe der Flüssigkeit sich in eine blassgelblich-grüne verwandelt hat. Alsdann wird das Kupfer herausgenommen, mit Wasser abgespült, getrocknet und gewogen. Ein Gewichtsverlust des Kupfers von 63,4 (= 2 Cu) entspricht 35,5 (= Cl) verwerthbarem Chlor im Chlorkalk.

Methode von Marezeau. Marezeau berechnet aus der Menge Quecksilberchlorür, die durch Chlor in Quecksilberchlorid umgewandelt wird, die Menge des Chlors im Chlorkalk:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Quecksilberchlorür } Hg_2Cl & = 235,5\\ \text{Chlor } Cl & = 35,5\\ \hline & \ 271\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l}\text{Quecksilberchlorid}\\ 2\,HgCl = 271\end{array}\right.$$

Als Probeflüssigkeit verwendet man eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche 0,036 Grm. Quecksilber in 1 Kubikcentim. enthält, so dass 2,5 Kubikcentim. dieser Flüssigkeit

1) Annal. der Chemie u. Pharm. LXXXVI p. 265; Pharm. Centralbl. 1853 p. 545; Liebig's u. Kopp's Jahresbericht 1853 p. 619—627.

0,005 Liter Chlor erfordern, um Quecksilberchlorür zu bilden, und noch ebenso viel, um in Quecksilberchlorid überzugehen. Die Verfahrungsweise ist folgende: Man bringt 2,5 Kubikcentim. der Probeflüssigkeit in ein Cylinderglas, verdünnt mit Wasser und setzt unter fortwährendem Umrühren verdünnte Salzsäure hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Von dem zu prüfenden Chlorkalk löst man 5 Grm. in 1/2 Liter Wasser, bringt diese Lösung in eine in halbe Kubikcentimeter eingetheilte Bürette und setzt dieselbe zu der Probeflüssigkeit, bis unter beständigem Umrühren der Niederschlag völlig verschwunden ist. Aus der Anzahl der verbrauchten Grade der Chlorkalklösung ermittelt man den Chlorgehalt des Chlorkalks.

Die Methode von Marezeau ist im Princip vollkommen richtig; nur ist sie in ihrer Ausführung mit einer Fehlerquelle behaftet, welche die Methode, so wie sie Marezeau angiebt, unrichtig macht. Da die zum Fällen des salpetersauren Quecksilberoxyduls angewendete Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt wird, so muss dieselbe, indem sie auf die Salpetersäure wirkt, Chlor abgeben. Bei Benutzung eines anderen löslichen Quecksilberoxydulsalzes, als des salpetersauren, fällt dieser Fehler hinweg [1]).

Probe von Graham und Otto. Die oxydirende Einwirkung des Chlorkalks auf das Oxydul des Eisenvitriols wurde schon vor langer Zeit von Dalton [2]) als Mittel empfohlen, um die Bleichkraft des Chlorkalks zu ermitteln. Graham machte auf diese chlorometrische Methode aufmerksam und verbesserte sie, welche man in Deutschland, da Otto der Bearbeiter des Graham'schen Lehrbuches der Chemie ist, unter dem Namen der Graham-Otto'schen Probe kennt.

Folgendes Schema giebt die bei dieser Probe stattfindende Reaktion an:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Eisenoxydul } 2\,FeO\\ \text{Chlor } Cl\\ \text{Wasser } HO\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l}\text{Eisenoxyd } Fe_2O_3\\ \text{Salzsäure } HCl.\end{array}\right.$$

100 Theile Chlor oxydiren 783 Theile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul, der Chlorgehalt eines Chlorkalks verhält sich demnach zu der Quantität des Eisenvitriols, die er oxydirt, wie 100 : 783. Die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd wird durch Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) ermittelt, das durch Eisenoxydullösung, nicht aber durch Oxydlösung gefällt wird.

Zu dem chlorometrischen Versuche werden 1,566 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in etwas Wasser gelöst und die Lösung mit

1) Die von Marezeau berechnete Tabelle findet sich in Erdmann's Journal für techn. u. ökonom. Chemie 1831 Bd. XII p. 68.

2) Schweigger's Journal (alte Folge) Bd. X p. 454.

Schwefelsäure angesäuert. Hierauf reibt man 2 Grm. des zu prüfenden Chlorkalks mit Wasser zu einem höchst zarten Brei, verdünnt diesen mit Wasser und giesst die Flüssigkeit in die in 100 Kubikcentim. eingetheilte Bürette; dann setzt man so viel Wasser hinzu, bis die Bürette bis 0° angefüllt ist. Nun giesst man von der Chlorkalkflüssigkeit in kleinen Quantitäten so lange zu der Eisenoxydullösung, bis alles Oxydul in Oxyd übergeführt ist und ein Tropfen der Lösung einen Tropfen einer verdünnten Ferridcyankaliumlösung nicht mehr blau fällt. Um den Procentgehalt zu erfahren, braucht man nur die Zahl 1000 durch die verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit zu dividiren. Sind z. B. bei dem Versuche 40 Grade der Chlorkalklösung verbraucht worden, so enthält der Chlorkalk 25 Proc. Chlor, denn $\frac{1000}{40} = 25$.

Folgende Tabelle erspart die Rechnung:

Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.
33	30,3	53	18,8	73	13,7
34	29,4	54	18,5	74	13,5
35	28,6	55	18,2	75	13,3
36	28,0	56	17,8	76	13,1
37	27,0	57	17,5	77	13,0
38	26,3	58	17,2	78	12,8
39	25,6	59	17,0	79	12,7
40	25,0	60	16,7	80	12,5
41	24,4	61	16,4	81	12,3
42	24,0	62	16,1	82	12,2
43	23,3	63	15,9	83	12,0
44	22,7	64	15,6	84	11,9
45	22,2	65	15,4	85	11,7
46	21,7	66	15,1	86	11,6
47	21,3	67	14,9	87	11,5
48	20,8	68	14,7	88	11,3
49	20,4	69	14,5	89	11,2
50	20,0	70	14,3	90	11,1
51	19,6	71	14,0	95	10,5
52	19,2	72	13,9	100	10,0

Bei sehr gutem Chlorkalk muss die Menge des Chlorkalks verdoppelt werden; in diesem Falle setzt man bei der Rechnung für die Zahl 1000 die Zahl 2000 oder verdoppelt die Procente der Tabelle. Bei Chlorkalksorten, die weniger als 10 Proc. Chlor enthalten, nimmt man 4 Grm. Chlorkalk und dividirt dann die Procente der Tabelle durch 2.

§. 254.

Chlorometrische Grade. In Deutschland, England, Russland und Amerika drückt man die Stärke des Chlorkalks in Graden aus, welche gleich sind den Procenten an wirksamem Chlor, in Frankreich dagegen bedeuten die Grade die Anzahl Liter Chlorgas von 0° und 760 Millimeter Barometerstand, welche aus 1 Kilogr. des zu prüfenden Chlorkalks frei gemacht werden können. Folgende Tabelle giebt die chlorometrischen Grade für Frankreich und für Deutschland (und England) an:

Französische Grade.	*Deutsche Grade.*
63	20,02
65	20,65
70	22,24
75	23,83
80	25,42
85	27,01
90	28,60
100	31,78
105	33,36
110	34,95
115	36,54
120	38,13
125	39,72
126	40,04

Chlorsaures Kali[1]).

§. 255.

Das chlorsaure Kali (Kaliumchlorat, chlorate de potasse, poudre brontique, *chlorate of potasse*), KO,ClO_5 besteht in 100 Theilen aus

Kali	38,44
Chlorsäure	61,56
	100,00

und wurde früher dargestellt, indem man Chlorgas durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali leitete, wobei alle Kohlensäure entwich und eine Lösung entstand, welche chlorsaures Kali und Chlorkalium enthielt:

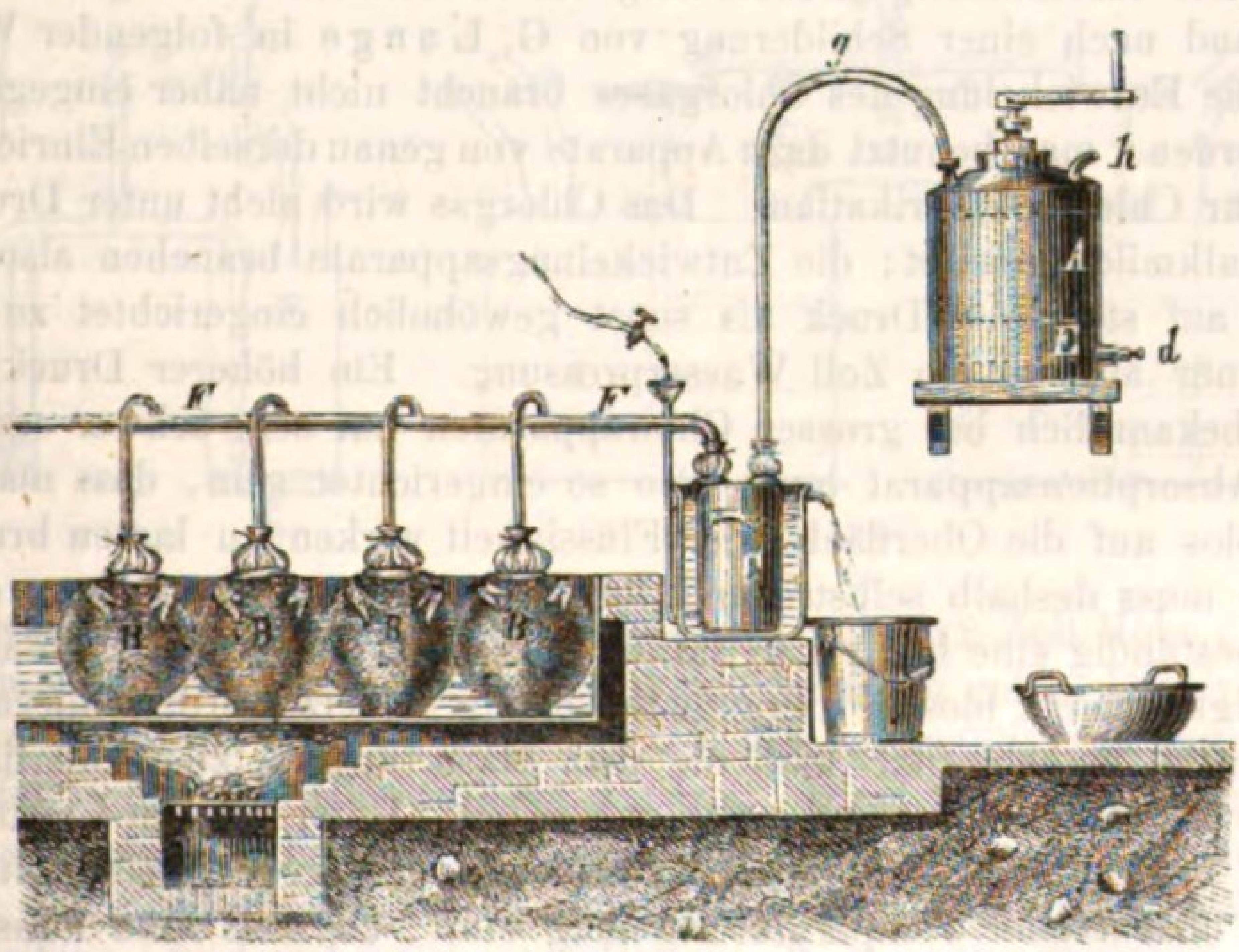
1) Literatur: Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tome I p. 92; A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863 p. 38 u. Monit. scientif. 1863 p. 611; G. Lunge, Jahresbericht 1868 p. 245.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Kohlensaures Kali } 6\,KO, CO_2\\ \text{Chlorgas } 6\,Cl\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l}\text{Kohlensäure } 6\,CO_2\\ \text{Chlorsaures Kali } KO, ClO_5\\ \text{Chlorkalium } 5\,KCl.\end{array}\right.$$

Das chlorsaure Kali krystallisirt aus der Flüssigkeit zuerst heraus. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen Chlorkalium. Die Krystalle von chlorsaurem Kali werden mit kaltem Wasser abgewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. 100 Kilogr. Potasche geben 9—10 Kilogr. chlorsaures Kali, nach anderen Angaben nur 6 Proc. gereinigtes Salz. Mackenzie hat vorgeschlagen, um bei der Darstellung von chlorsaurem Kali nur dieses Salz und kein Chlorkalium zu erhalten, mit dem Chlorgas zugleich Sauerstoff oder atmosphärische Luft in die Kalilösung treten zu lassen. Es hat sich aber gezeigt, dass dadurch die Ausbeute an chlorsaurem Kali nicht grösser wird.

Gegenwärtig stellt man nach der von Graham[1]) angegebenen und von v. Liebig verbesserten Methode das chlorsaure Kali dar, indem man Chlorgas auf Kalkmilch bei höherer Temperatur einwirken lässt; es entsteht Chlorcalcium und chlorsaurer Kalk, welcher letztere durch Chlorkalium zersetzt wird. Die gewöhnliche Darstellungsmethode besteht darin, dass man Chlorgas in eine Mischung auf 1 Aeq. Chlorkalium und 6 Aeq. Kalkhydrat, welche mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, leitet. Aus der Lösung krystallisirt beim Eindampfen und Erkaltenlassen das chlorsaure Kali heraus, während Chlorcalcium in der Mutterlauge bleibt. Man benutzt hierzu den Fig. 139 abgebildeten

Fig. 139.



1) Ann. der Chemie u. Pharm. XLI p. 306.

Apparat. *B, B...* sind Chlorentwickler aus Steinzeug, die in einem Wasser- oder Chlorcalciumbade stehen. Durch das Bleirohr *ff* geht das Chlorgas zunächst in das kühlgehaltene Bleigefäss *C*, um es von Wasserdampf und beigemengter Flüssigkeit zu befreien und dann durch *g* in das mit Blei ausgefütterte Absorptionsgefäss *A*, in welchem sich Kalkmilch befindet. *E* ist ein eiserner, mit Blei überzogener Rührer, *h* ein Rohr zum Ableiten des nicht absorbirten Gases, *D* ein Rohr zum Ablassen des Inhaltes. Die Kalkmilch kommt erwärmt auf 50—60 °C. in das Gefäss *A* oder wird darin durch eingeleiteten Dampf auf diese Temperatur erhitzt; durch die Einwirkung des Chlors steigt dann die Temperatur fast bis zum Siedepunkt. Ungeachtet der hohen Temperatur entsteht neben chlorsaurem Kalk stets unterchlorigsaurer Kalk. Sobald das Chlor nicht mehr aufgenommen wird, lässt man die trübe Flüssigkeit in einen Behälter von Blei, oder mit Blei ausgefüttert, zur Ablagerung des Ungelösten. Die geklärte Flüssigkeit verdampft man in Bleipfannen auf 25—30 ° B., wobei das Unterchlorigsäure-Salz vollständig in Chlorsäure-Salz verwandelt wird, dann setzt man das Chlorkalium, in heissem Wasser gelöst, hinzu, verdampft noch etwas und lässt krystallisiren. Der Rechnung nach ist auf $2^1/_4$ Th. angewandten Kalk 1 Th. Chlorkalium erforderlich; man pflegt indess auf 3 Th. Kalk 1 Th. Chlorkalium zu nehmen.

§. 256.

Die fabrikmässige Darstellung des chlorsauren Kalis geschieht in England nach einer Schilderung von G. Lunge in folgender Weise. Auf die Entwickelung des Chlorgases braucht nicht näher eingegangen zu werden; man benutzt dazu Apparate von genau derselben Einrichtung wie zur Chlorkalkfabrikation. Das Chlorgas wird nicht unter Druck in die Kalkmilch geleitet; die Entwickelungsapparate brauchen also auch nicht auf stärkeren Druck als sonst gewöhnlich eingerichtet zu sein, d. h. nur auf wenige Zoll Wasserpressung. Ein höherer Druck lässt sich bekanntlich bei grossen Chlorapparaten nur sehr schwer erzielen. Der Absorptionsapparat muss also so eingerichtet sein, dass man das Gas blos auf die Oberfläche der Flüssigkeit wirken zu lassen braucht. Diese muss deshalb selbstredend fortwährend erneuert werden; es ist also beständig eine heftige Agitation von der Art nothwendig, dass die Flüssigkeit nicht blos in rotirende Bewegung versetzt wird, sondern dass sie heftig umherspritzt und die dem Gase ausgesetzten Oberflächen möglichst vervielfältigt und erneuert werden. Unter solchen Umständen findet dann die Absorption des Gases mit grosser Schnelligkeit und unter bedeutender Temperaturerhöhung statt, so dass eine künstliche Erwärmung der Flüssigkeit ganz unnöthig ist.

In einer seitdem eingegangenen Fabrik diente folgender, überaus

roher Absorptionsapparat. Es war ein viereckiger Trog, von Steinplatten zusammengesetzt, 3 Fuss im Quadrat und $6^1/_2$ Fuss tief (im Lichten). Das Chlorgas wurde oben durch eine Brause eingeführt; zugleich befand sich oben ein Einlauftrichter für Kalkmilch, während dieselbe unten beständig in ein davor stehendes Becken auslief. Ein Arbeiter schöpfte sie continuirlich aus diesem Becken aus und goss sie oben durch den Trichter wieder zurück. Sobald er einen Augenblick abliess, entstand sofort ein unerträglicher Chlorgeruch in dem ganzen Lokale, obwol natürlich der Einlauftrichter einen Schwanenhals oder irgend ein anderes hydraulisches Ventil hatte und das unabsorbirte Chlorgas nicht in die Luft ging, sondern in zwei kleine, mit Kalkhydrat beschickte Absorptionskammern geleitet wurde. Der Inhalt dieser Kammern wurde dann zum Anmachen von frischer Kalkmilch benutzt und so das in ihm fixirte Chlor zu Gute gemacht. Weit besser ist ein Absorptionsapparat mit mechanischer Rührvorrichtung. In diesem Falle wendet man stets zwei mit einander correspondirende Apparate an, welche in der Reihenfolge mit einander abwechseln, so dass das Gas immer von einem in den anderen streichen muss, aber ein Mal von *a* nach *b*, dann von *b* nach *a* und so fort. Es giebt zwei dergleichen Einrichtungen, die erste für den kleinen, die zweite für den sehr grossen Betrieb. Im ersten Falle ging das Chlorgas, sowie es aus den Entwickelungströgen kam, durch den beistehend skizzirten Apparat (Fig. 140). Das bleierne Gasleitungsrohr *x* spaltet sich in zwei Arme,

Fig. 140.

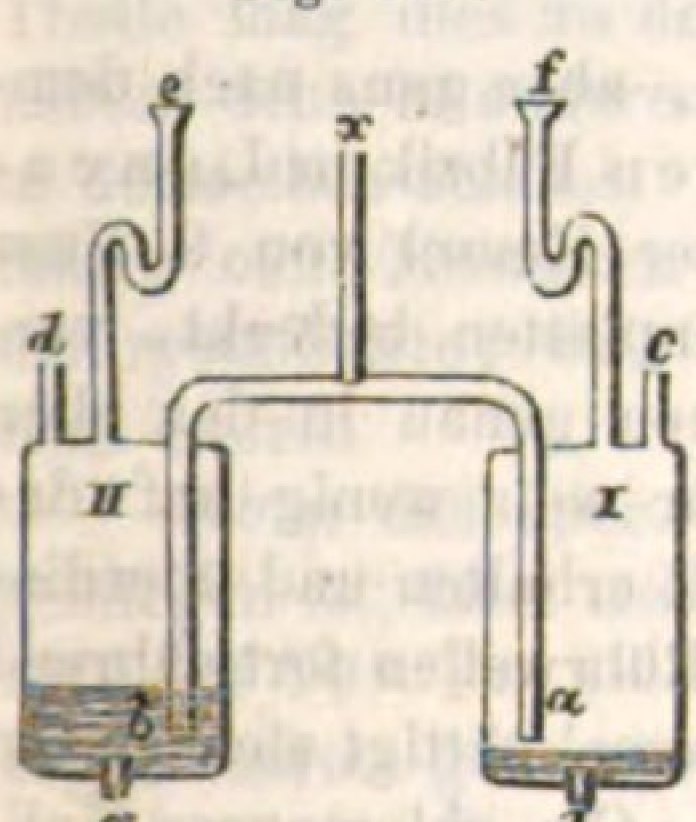
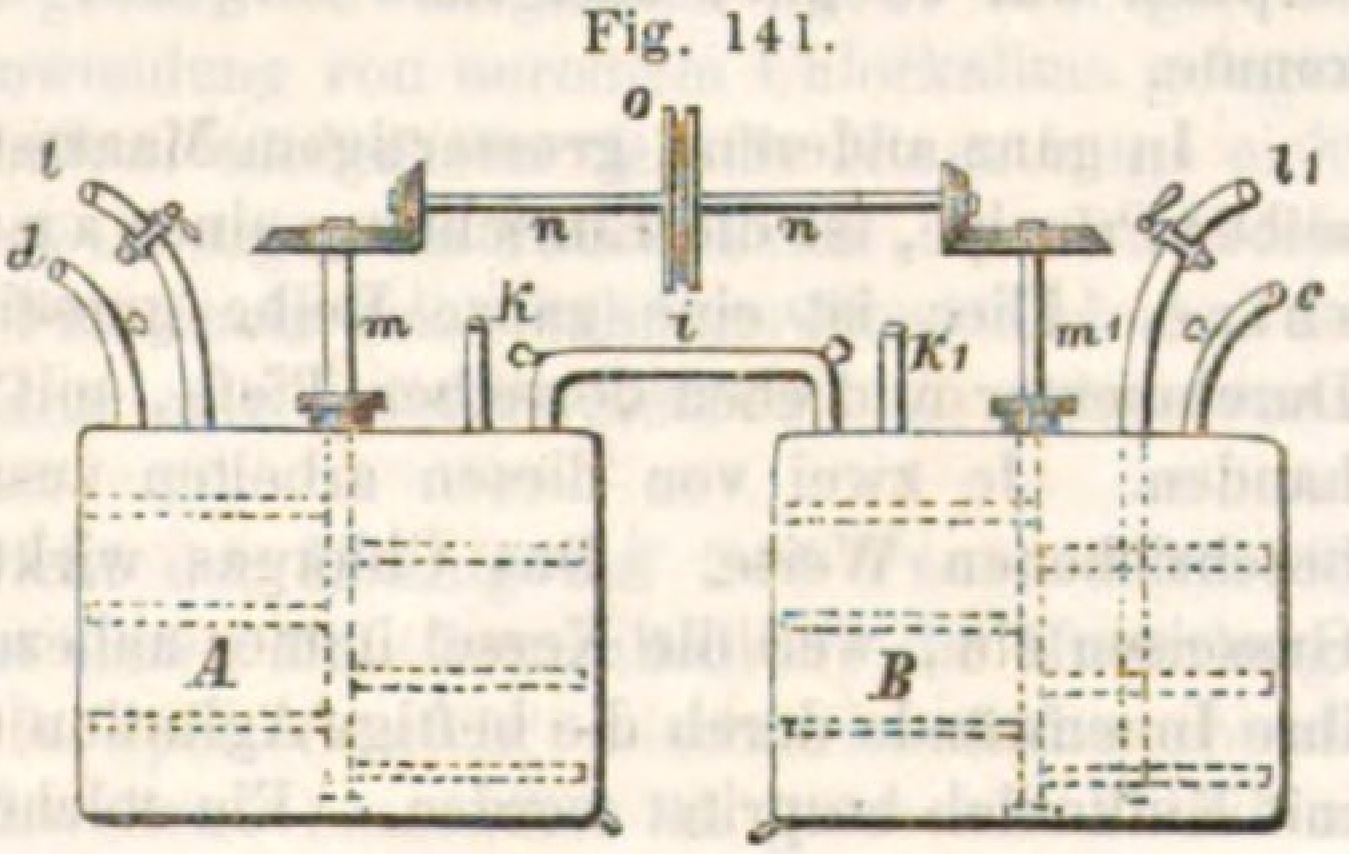


Fig. 141.



von denen je einer in einen Bleicylinder von etwa 12 Zoll Höhe (*I* und *II*) einmündet und bis nahe an den Boden desselben geht. Die Cylinder können durch die Trichter *e* und *f* mit Wasser gefüllt und durch die Pfropfen *g* und *h* wieder entleert werden. Diese Einrichtung dient als Wechselhahn, um das Gas entweder aus *c* oder aus *d* austreten zu lassen und somit entweder in den Absorbirer *a* oder in den Absorbirer *b* einzuleiten. In dem bezeichneten Falle z. B. kann das Gas aus *x* nur durch *a* in *I* eintreten und durch *c* weiter gehen, weil *b* abgesperrt ist.

Soll es aber durch *II* und *d* gehen, so entleert man *II* durch *g* und füllt *I* durch *f*.

Die Absorbirer selbst zeigt die andere Skizze (Fig. 141). Es sind Cylinder von starkem Blei *A* und *B*, $2^1/_2$ Fuss weit und 2 Fuss hoch, mit folgenden Theilen: *c* und *d* sind Leitungsrohre für Chlorgas (entsprechend den aus *I* und *II* austretenden Röhren); *i* Communikationsrohr für Chlorgas zwischen *A* und *B*; *k* und k_1 Ausführungsrohre in den Schornstein mit (nicht gezeichneten) Wasserventilen; *l* und l_1 sind Dampfrohre; *m* und m_1 eiserne, mit Blei überzogene Rührvorrichtungen, welche von der gemeinschaftlichen Welle *n* aus in Bewegung gesetzt werden; *o* eine auf dieser Welle sitzende Schnurscheibe. Von *o* aus geht eine endlose Schnur über eine andere Scheibe, welche von einem Knaben mittelst einer Kurbel umgedreht wird. Der Betrieb wird von selbst klar sein. Zuerst strömt z. B. das Gas durch *c* nach *B* ein. Was hier nicht absorbirt wird, geht durch *i* nach *A* und wird hier durch frische Kalkmilch in *B* vollständig fixirt, so dass durch *k* so gut wie kein Chlorgas in den Schornstein geht. Der Dampf durch *l* und l_1 dient nur zur Einleitung der Reaktion. Ist nun die Kalkmilch in *B* vollständig gesättigt, so wechselt man den Weg des Gases um, nachdem man den Inhalt von *B* abgelassen und durch frische Kalkmilch ersetzt hat. Jetzt streicht also das Chlorgas erst durch *d* in den halb gesättigten Inhalt von *A*, dann durch *i* nach *B* und durch k_1 in den Schornstein. Die Arbeit geht sehr glatt und einfach vor sich; die Absorption war so gut, dass man nirgends einen Chlorgeruch bemerken konnte.

In ganz anderem, grossartigem Maassstabe, aber ganz nach demselben Principe, ist die Einrichtung einer anderen Fabrik in Lancashire. Hier ist eine ganze Reihe gusseiserner Kessel von 9 Fuss Durchmesser und eben derselben Tiefe, mit Steinplatten bedeckt, vorhanden. Je zwei von diesen arbeiten zusammen genau in der eben beschriebenen Weise. Das Chlorgas wirkt nur sehr wenig auf das Gusseisen ein, weil die Kessel immer nahezu voll erhalten und überdies ihre Innenwände durch die heftige Agitation der Rührwellen fortwährend mit Kalkmilch bespritzt werden. Ein solcher Kessel sättigt sich je ein Mal in drei Tagen und producirt dann je $3^1/_2$ Ctr. chlorsaures Kali. Die Kalkmilch wird so angemacht, dass sie beim Umrühren 8° Tw. (= 1,040 spec. Gewicht) zeigt. Nach vollständiger Sättigung soll die Dichtigkeit der Lösung 28° Tw. (= 1,140 spec. Gewicht) sein. Die Flüssigkeit ist dann rosenroth und fast ganz klar, bis auf den dem Kalke beigemischten Sand, Thon u. dergl.; doch lassen sich auch die letzten Antheile des Kalkes kaum vollständig in Lösung bringen. Die rothe Färbung rührt bekanntlich von übermangansaurem Salze her; wenn auch der Kalk ganz frei von Mangan wäre, so würde doch eine Spur davon, aus den Chlorbasen mit fortgerissen, zur Färbung hin-

reichen. Man lässt die Lösung in hohen Gefässen sich klären und zieht sie dann in die Abdampfkessel ab. Der Satz wird noch ein Mal mit Wasser aufgerührt und gewaschen. Er wird übrigens auch dann noch nicht weggeworfen, sondern in einer eigenen Chlorblase mit Salzsäure behandelt und das entwickelte Chlor in einer besonderen Chlorkalkkammer zu Gute gemacht. Das hierbei erhaltene Produkt eignet sich jedoch nicht zu käuflichem Chlorkalk, sondern kann nur zum Anmachen von Kalkmilch für den Absorptionsapparat dienen.

Während des Abdampfens der Lösung von chlorsaurem Kalk, welches in gusseisernen Kesseln erfolgt, wird die erforderliche Quantität Chlorkalium zugesetzt, am besten, wenn das specifische Gewicht der Flüssigkeit auf 1,180 gestiegen ist. Das Chlorkalium muss genau hinreichen, um alles chlorsaure Kalksalz in Kalisalz umzusetzen. Man führt jedoch nur selten analytische Bestimmungen der Lösungen zu diesem Zwecke aus, sondern richtet sich mit dem Zusatze meist nur nach dem specifischen Gewichte der Lösungen. Das Chlorkalium braucht nicht sehr rein zu sein, da seine hauptsächliche Verunreinigung, das Chlornatrium, ohnehin später in der Mutterlauge bleibt; immerhin ist aber doch eine grössere Reinheit des Salzes vorzuziehen und jetzt ja mit Hilfe der Stassfurter Fabriken leicht zu erlangen. Vor deren Entstehen verwendeten die englischen Fabriken ausschliesslich Chlorkalium aus Kelp, mit einem manchmal kaum auf 60 Proc. steigenden Gehalte an reinem Salze. In einer Fabrik wurde darüber geklagt, dass die Aufarbeitung der Mutterlaugen grosse Schwierigkeiten habe; zum grossen Theile mag dies an der Anwendung von unreinem Chlorkalium gelegen haben, denn in anderen Fabriken wiederholte sich die Klage lange nicht in demselben Maasse. Ja es ist sogar ein Fall bekannt, wo der Werkführer ohne Mitwissen des Principals sein (sehr unreines) Chlorkalium umkrystallisirte, weil er dann eine grössere Ausbeute an chlorsaurem Kali erhielt.

Wenn das spec. Gewicht der Lösung auf 56° Tw. (= 1,280) gestiegen ist, lässt man zum ersten Male krystallisiren; die Mutterlauge wird auf 70° Tw. (= 1,350 spec. Gewicht) concentrirt und nochmals krystallisiren gelassen. Zuweilen, namentlich in grösseren Fabriken, muss man noch eine dritte Krystallisation vornehmen, ehe man alles verwerthbare Salz erhalten hat. Auch das bei der ersten Krystallisation fallende Salz muss noch ein Mal umkrystallisirt werden, ehe es für den Handel geeignet ist; die später fallenden Salze mehrmals. Beim Umkrystallisiren löst man das Salz in kochendem Wasser bis zum spec. Gewicht 1,160 auf, zuweilen nur mit Dampf, ohne besonderen Wasserzusatz. Die erste Krystallisation kann man unbedenklich in gusseisernen Gefässen vornehmen; doch würden auch schon dazu sehr flache Bleigefässe vorzuziehen sein. Das Umkrystallisiren ist jedenfalls in Blei oder Steinzeug vorzunehmen. Man legt, wie gewöhnlich, zur Er-

leichterung der Krystallisation Bleistreifen oder Stäbe ein und, wenn man grosse tafelförmige Krystalle erhalten will, ist es im Winter räthlich, die Krystallisation dadurch zu verlangsamen, dass man die Gefässe mit einem Mantel umgiebt und 24 Stunden lang Dampf zwischen diesen und das Gefäss einströmen lässt. Denselben Zweck wird man natürlich durch Umgeben mit schlechten Wärmeleitern erreichen können. Ein besonderer Vortheil, um recht schöne und reine Krystalle zu erhalten, besteht in Folgendem: Beim Wiederauflösen der ersten Krystalle setzt man auf 400 Gallons Flüssigkeit 10 Pfd. (engl.) krystallisirte Soda zu. Das macht mithin auf 10 Hektoliter geradezu 2,5 Kilogr. krystallisirte Soda. Indem die Soda den Kalk niederschlägt, reisst das Kalkcarbonat Eisenoxydhydrat u. s. w. mit sich nieder, so dass die Lösung nach dem Klären nur noch eine geringe Menge Chlornatrium enthält, welches der Krystallisation nicht hinderlich ist. Die Krystalle lässt man in Trichtern aus mit Blei überzogenem Eisen abtropfen, wäscht sie mit kaltem Wasser und trocknet sie. In einer Fabrik wendet man hierzu eine auf 65 bis 70° C. geheizte Trockenstube an, in welcher ringsum mit Schiefer bedeckte Fächer für das Salz angebracht sind; eine bessere Einrichtung haben jedoch andere Fabriken, nämlich einen flachen Kasten aus Bleiblech, gestützt durch einen Holzrahmen und auf der Oberseite noch mit einem vorstehenden Rande eingefasst. Das zu trocknende Salz wird auf den Kasten geschafft, so viel als der Rand desselben erlaubt, und in das Innere des Kastens wird Dampf eingeleitet, wodurch man also das Trocknen ohne die mindeste Gefahr einer Ueberhitzung vornehmen kann. Das getrocknete Salz lässt man gut abkühlen und verpackt es erst dann. Wenn, wie es häufig geschieht, gemahlenes Salz verlangt wird, so siebt man meist die grösseren Krystalle zum Verkauf als solche ab und verwendet nur das Feine zum Mahlen. Dieses selbst ist aber immer eine sehr missliche Operation, obwol man zu diesem Zwecke Walzen anwendet, welche mit einer eigenen Composition überzogen sind, um eine Explosion zu verhindern. Trotzdem kommt es doch hin und wieder vor, dass eine Mühle in die Luft fliegt. Ohne Zweifel kann man das Mahlen ganz vermeiden, wenn man beim Krystallisiren genau wie bei der Raffinirung des Salpeters verfährt, d. h. durch unausgesetztes Rühren ein feines Krystallmehl darstellt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass man dann auch gar kein Umkrystallisiren vorzunehmen braucht, da man schon durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser alles Chlorcalcium, Chlorkalium und Chlornatrium wird entfernen können, bei der grossen Verschiedenheit in ihrer Löslichkeit in kaltem Wasser gegen das chlorsaure Kali. Bringt man ja doch durch dieses Verfahren schon die Verunreinigungen im Salpeter mit Leichtigkeit ohne zweites Umkrystallisiren auf $^1/_{10}$ Proc. herab, worauf es beim chlorsauren Kali gar nicht ankommt.

§. 257.

Auch durch Kochen einer Chlorkalklösung und Eindampfen derselben bis zur Trockne bildet sich chlorsaurer Kalk, der durch kohlensaures Kali oder Chlorkalium in chlorsaures Kali übergeführt wird. Alter Chlorkalk, der seine Bleichkraft zum grössten Theile schon verloren, enthält chlorsauren Kalk und lässt sich vortheilhaft noch zur Fabrikation von chlorsaurem Kali anwenden.

Das chlorsaure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die luftbeständig sind, sich in 16 Th. Wasser von 15°, 8 Th. Wasser von 35° und 1,6 Th. Wasser von 100° auflösen, beim Erhitzen Sauerstoff abgeben und beim Zusammenreiben mit brennbaren Körpern auf das heftigste explodiren. 1 Kilogr. chlorsaures Kali giebt beim starken Glühen oder beim Erhitzen mit 0,5 Kilogr. Braunstein oder 1 Kilogr. Eisenoxyd 391,2 Grm. oder 273,5 Liter Sauerstoffgas. Es findet jetzt hauptsächlich Anwendung in der Feuerwerkerei als Zusatz zur Masse der Zündhütchen und der Zündpillen der Zündnadelgewehre, als Bestandtheil des weissen oder amerikanischen Schiesspulvers, zur Bereitung der Zündrequisiten und des übermangansauren Kalis und als oxydirendes Mittel in der Zeugdruckerei, z. B. zur Erzeugung von Anilinschwarz. Zu letzterem Zweck setzt man den aufzudruckenden Farben einige Procente chlorsaures Kali zu und fixirt die Farbe nach dem Aufdrucken durch Hochdruckwasserdämpfe (3—4 Atmosphären). Bei dieser hohen Temperatur findet eine Zersetzung des chlorsauren Kalis in Berührung mit der organischen Substanz statt, wodurch eine Oxydation und theilweise Zerstörung des Farbstoffes stattfindet. Häufig wird der Farbstoff durch diese Behandlung auch lebhafter und schöner.

Seit einigen Jahren findet das überchlorsaure Kali (Kaliumperchlorat) in der Feuerwerkerei als Ersatz für das gefährliche chlorsaure Kali Anwendung. Die mit ihm dargestellten Feuerwerkssätze zeigen wegen des stärkeren Sauerstoffgehaltes des Salzes grösseren Glanz und intensiveres Licht.

X. Technik des Jods und Broms und deren Verbindungen.

Das Jod und das Jodkalium[1]).

§. 258.

Allgemeines.

Das Jod (Jode, *Jodine*), im Jahre 1811 von dem Pariser Seifenfabrikanten Courtois entdeckt, findet sich im Meerwasser und wandert von da in die vegetabilischen Jodsammler, die Seealgen und Tange, durch deren Verarbeitung der grösste Theil des in der Jodindustrie verwendeten Jods dargestellt wird. Ist die von C. Nöllner (vergl. Seite 66) ausgesprochene Ansicht richtig, nach welcher die unermesslichen Lager von Natronsalpeter in Peru ihren Ursprung gleichfalls den stickstoffhaltigen Jodsammlern, den Tangen und Algen, verdanken, welche durch die Meeresströmung nach der peruanischen Bucht getrieben wurden und eine Zone von angeschwemmten Seepflanzen bildeten, wie sie die Salpeterlager heute darstellen, so ist auch das chilenische Jod, welches gegenwärtig bei der Reinigung des rohen Chilesalpeters in namhafter Menge auftritt, mariner Abkunft.

Das Vorkommen des Jods in den Salzsoolen, im Mineralreiche als Bleierz von der Formel $2 Pb (Cl_2J) + 3 PbO$, in den Phosphoriten von Amberg und Redwitz in Bayern und den Staffeliten von Diez an der Lahn (Regierungsbezirk Wiesbaden), in dem Gichtstaube der Eisenhohöfen[2]) etc. ist für die chemische Fabrikindustrie ohne alle Bedeutung.

Die Jodgewinnung erfolgt entweder aus den Seealgen oder aus

1) Literatur: A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863 p. 44; E. Kopp, Monit. scientif. 1863 p. 865; Jahresbericht 1863 p. 278; Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tome I p. 259 u. 441; O. Krieg, Jahresbericht 1859 p. 166; G. Lunge, Jahresbericht 1865 p. 255; R. Wagner, Jahresbericht 1867 p. 191; Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome VII p. 125.

2) G. Leuchs, Jahresbericht 1868 p. 15.

dem Chilesalpeter. Aus den Seealgen gewinnt man das Jod auf dreierlei Weise, nämlich

α) nach dem Calcinationsverfahren, wobei man die getrockneten Algen oder Tange verbrennt und die zurückbleibende Asche durch einen methodischen Auslauge- und Krystallisirprocess in die verschiedenen Salze zerlegt und aus dem dabei auftretenden Jodmagnesium das Jod abscheidet;

β) nach dem von Stanford vorgeschlagenen und von Moride in die Praxis eingeführten Verkohlungsverfahren, wodurch die Algen oder Tange durch trockene Destillation in Tangkohle übergeführt werden, welche gleichfalls dem Auslaugen unterworfen wird. Die hierbei auftretenden Produkte der trockenen Destillation (photogenartige Flüssigkeiten) vermindern die Produktionskosten;

γ) nach dem dritten (von Kemp und Wallace) in Vorschlag gebrachten Verfahren werden die Algen mit Wasser ausgekocht, die Abkochung wird eingedampft und der Rückstand vorsichtig eingeäschert.

Aus dem Chilesalpeter gewinnt man das chilenische Jod als Nebenprodukt der Raffination desselben aus den Mutterlaugen.

Die Jodindustrie und die mit ihr unzertrennlich verbundene Kalisalzgewinnung aus den Seealgen an den Küsten Frankreichs und Grossbritanniens ist durch die Stassfurter Kalisalz- und Bromfabrikation hart bedroht, indem man sich, und wie es scheint nicht ohne Erfolg, bemüht, in der Technik für photographische Zwecke und für die Herstellung gewisser Theerfarben das Brom an die Stelle des Jods treten zu lassen [1]).

§. 259.

1) Jodgewinnung aus den Seealgen.

α) Die Jodgewinnung aus den Seealgen durch Einäschern der getrockneten Seepflanzen (Calcinationsverfahren) und Verarbeitung der zurückbleibenden Asche, die man in Frankreich Varech oder Vraic, in England und Schottland dagegen Kelp nennt, durch einen methodischen Auslauge- und Krystallisirprocess, wodurch man Kaliumsulfat, Chlornatrium, Chlorkalium, Schwefel (vegetabilischen, vergl. Seite 47 und 523) und eine jod- und bromhaltige Mutterlauge gewinnt, ist, was die Fabrikation der Kali- und Natronsalze betrifft, bereits Seite 44 und 259 ausführlich beschrieben worden. Wir haben es daher hier nur mit der Mutterlauge zu thun.

In der Fabrik von Cournerie et fils et Cie. in Cherbourg giebt 1 Tonne (= 20 Ctr.) Varech (die 5 Kilogr. Jod enthält) 4,07 Kilogr. gereinigtes Jod. Der Verlust beträgt mithin noch gegen 20 Proc., doch

1) R. Wagner, Technol. Studien in Paris, Leipzig 1868 p. 68 u. 74.

vor wenigen Jahren erhielt man im Allgemeinen aus der Tonne Varech nur 2,7 Kilogr. Jod. An Brom liefert eine Tonne Varech die kleine Menge von 0,4 Kilogr.

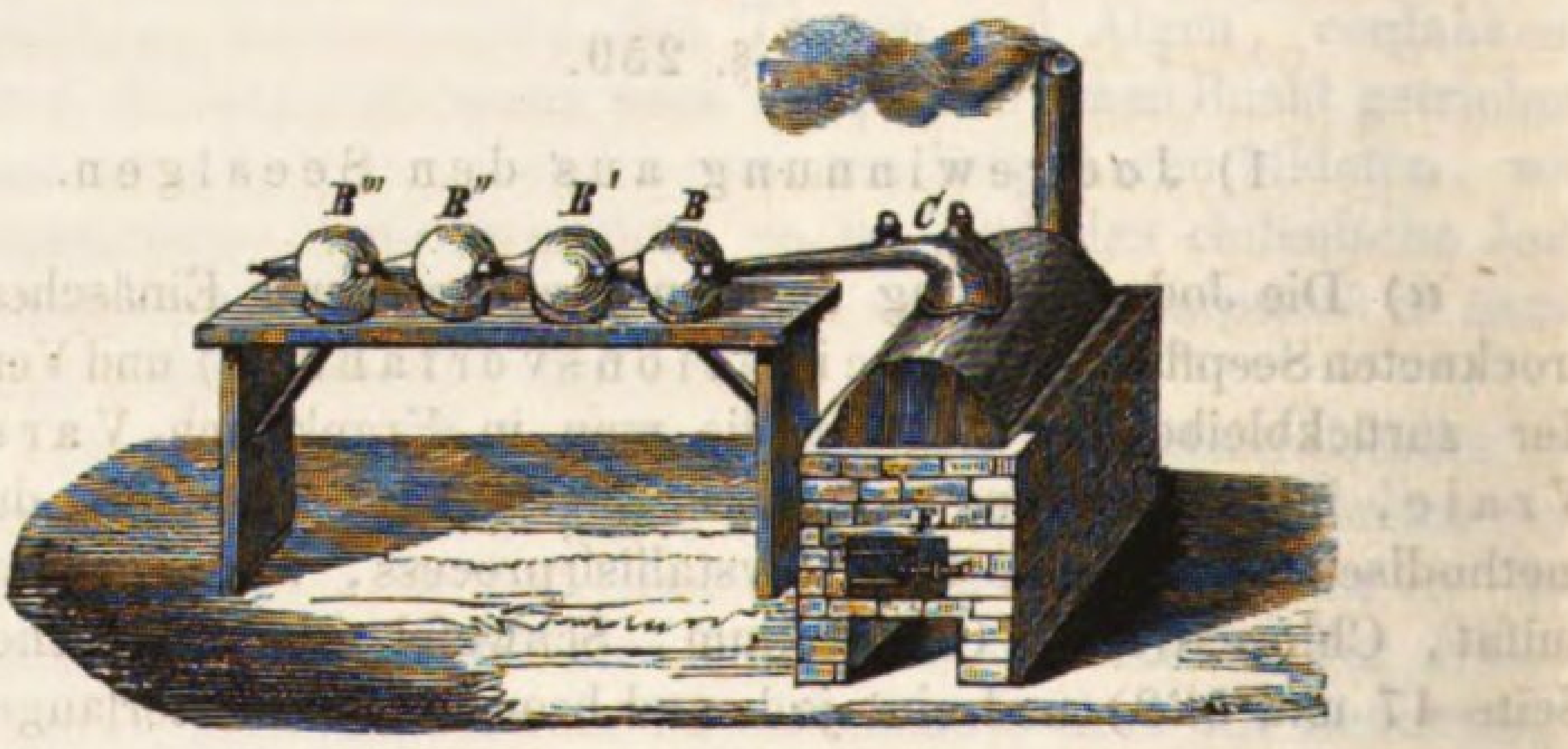
Die Mutterlauge von der Verarbeitung des Varech und Kelp ist der Rohstoff für die Jodgewinnung. Ihre Dichte ist ungefähr 1,35 spec. Gewicht (= 70° Twaddle oder 40° B.). Sie enthält ausser Jodüren und Bromüren, die ihren Werth bedingen, Natriumcarbonat und -sulfat, Chlornatrium, Schwefelalkalimetalle, Cyanverbindungen, Sulfite, Hyposulfite und Polythionite. Diese Lauge wird in einem flachen, offenen, unter freiem Himmel stehenden Gefässe mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Unter heftigem Aufbrausen in Folge einer Entwickelung von Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgas bildet sich auf der Oberfläche eine Schaumdecke von reinem Schwefel, den man abschöpft und trocknet. Die von dem Schwefel getrennte Lauge, die alle Jodverbindungen der Algenasche enthält, wird mit ozonabgebenden oder ozonbildenden Agentien behandelt, wodurch das Jod in elementarer Form abgeschieden und durch Sublimation von der Flüssigkeit getrennt wird.

In den englischen und schottischen Jodfabriken wendet man zum Freimachen des Jods aus seinen Verbindungen ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure an (Wollaston's Verfahren):

$$NaJ + MnO_2 + 2\,SO_3, HO = J + NaO, SO_3 + MnO, SO_3.$$

In einigen Ateliers bringt man die Mischung in einen grossen cylinderförmigen Kessel aus Blei *C* (Fig. 142), der in einem Sandbade

Fig. 142.

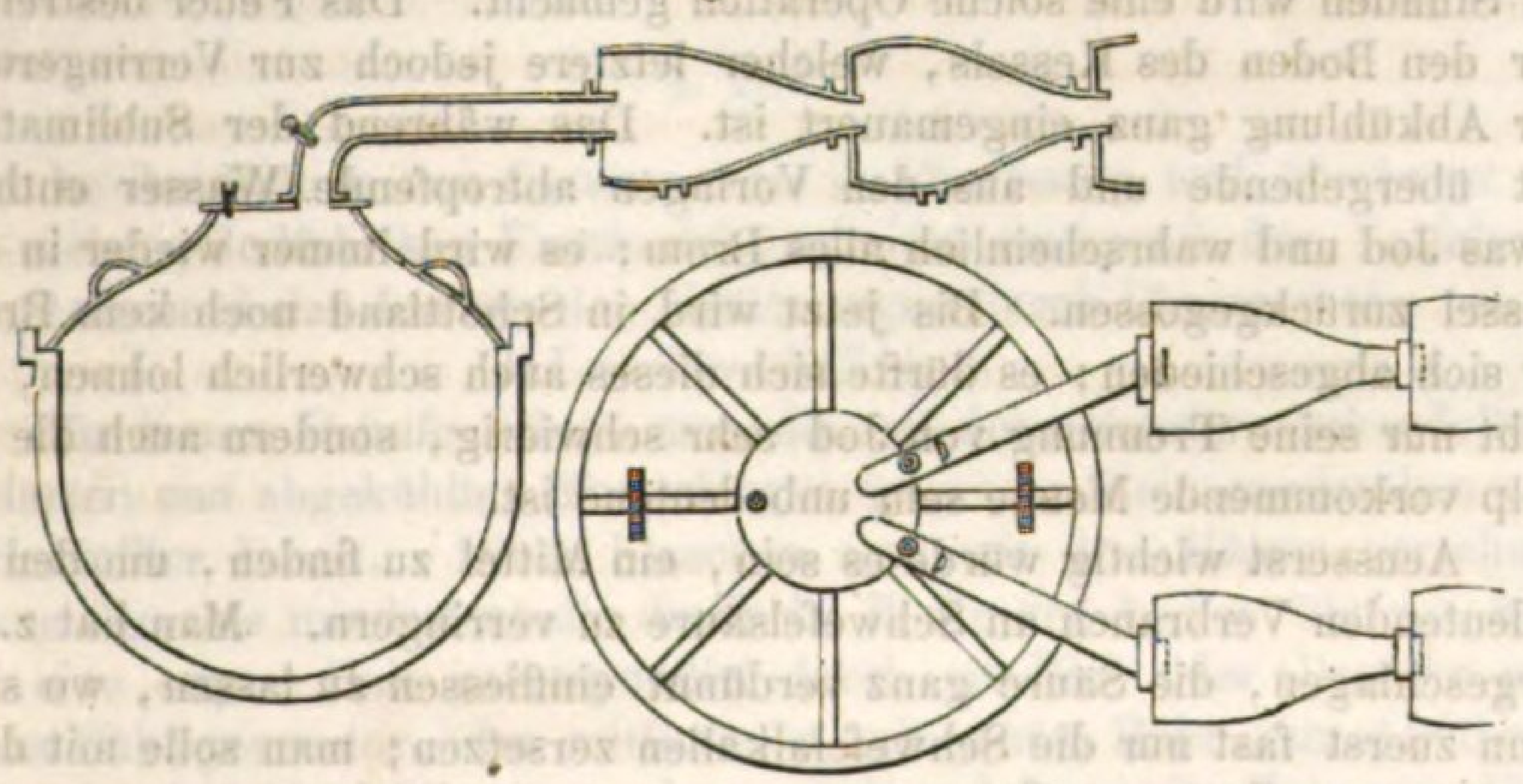


steht und mittelst eines Helmes mit einer Reihe von thönernen Vorlagen *B*, *B'*, *B''* etc. in Verbindung steht. Das sublimirte Jod setzt sich darin in Form einer festen krystallinischen Masse ab.

In der grossen Jodfabrik von Paterson in Glasgow wendet man (nach der Schilderung von O. Krieg vom Jahre 1865) Sublimirgefässe anderer Einrichtung an, die in der Zahl von fünf unmittelbar neben den Gefässen stehen, in denen die Zersetzung der Lauge mit Schwefelsäure

vorgenommen wird. Ein jedes der Sublimirgefässe (Fig. 143) besteht aus einem gusseisernen Kessel von 15 Fuss Durchmesser und einem darauf gekitteten, aus Blei dick gegossenen Helm, welcher ziemlich halbkugelig gewölbt ist und in der Mitte eine kreisrunde Oeffnung von $1^1/_2$ Fuss Durchmesser hat. Ein Gerüst von eisernen, mit Blei überzogenen Stäben in seinem Innern schützt ihn vor dem Zusammenfallen. Ein solcher Helm dauert nur wenige Monate und auch der gusseiserne Untertheil nutzt sich rasch ab, besonders einige Zoll unter dem Rande, nämlich unter dem Niveau der Flüssigkeit. Als Kitt für die bleibende Verbindung zwischen dem eisernen Untertheil und dem Bleihelme nimmt man Romancement, während alle übrigen temporären Lutirungen mit nassem Thon gemacht werden. Die kreisrunde Oeffnung in der Mitte des Helms wird mit einer dreifach durchlöcherten Thonplatte bedeckt.

Fig. 143.



Das eine dieser Löcher hat einen Zoll im Durchmesser und ist mit einem thönernen Pfropfen verschlossen; es dient zum Einbringen von Braunstein. Die beiden anderen Löcher haben 3 Zoll im Durchmesser; in sie werden die thönernen Ableitungsröhren für den Joddampf eingekittet. Diese letzteren sind knieförmig gebogen, haben gleichfalls eine Oeffnung mit Thonpfropf und eine Handhabe. Sie stehen wieder in Verbindung mit den Recipienten, flaschenförmigen Gefässen von Thonmasse, etwa $2^1/_2$ Fuss lang und 1 Fuss im Bauche dick. Diese liegen wagerecht und zwar immer sechs hinter einander, indem immer der Hals der nächsten in den Boden der ferneren reicht; zu einem Apparate gehören also im Ganzen zwölf Vorlagen. Sie haben gar keinen festen Boden, weil man sonst die Kuchen des sublimirten Jods nicht gut herausnehmen könnte; der Zwischenraum zwischen dem engen Halse der einen Flasche und dem viel weiteren Bodenrande der anderen ist durch einen Ring von gebranntem Thon ausgefüllt, welcher mit Falzen in beide eingreift und durch nassen Thon mit ihnen verkittet wird. Jede Flasche hat an

der unteren Seite eine kleine Oeffnung, welche stets offen bleibt, damit das bei der Sublimation mit übergehende, sich condensirende Wasser abtropfen kann. Die letzte Flasche ist verschlossen; übrigens entweicht, auch wenn sie geöffnet wird, nur eine höchst unbedeutende Menge Joddampf daraus. In dieser Vorlage findet sich häufig Jodcyan in weissen Nadeln mit dem Jod angeschossen [1]).

Die mit Schwefelsäure versetzte Mutterlauge wird also in den Apparat gebracht, dann die Thonplatte und in diese die Ableitungsröhren eingekittet und die Verbindung der Flaschen mit denselben und unter einander hergestellt. Darauf wird ein schwaches Feuer unter der Blase angezündet und durch ein kleines Loch im Deckel Braunstein in kleinen Portionen nach und nach zugegeben; im Ganzen braucht man einen Centner davon für jeden Apparat. Nach 10 Stunden ist alles Jod ausgetrieben, soweit möglich, und die Sublimation beendet; alle 24 Stunden wird eine solche Operation gemacht. Das Feuer bestreicht nur den Boden des Kessels, welcher letztere jedoch zur Verringerung der Abkühlung ganz eingemauert ist. Das während der Sublimation mit übergehende und aus den Vorlagen abtropfende Wasser enthält etwas Jod und wahrscheinlich alles Brom; es wird immer wieder in die Kessel zurückgegossen. Bis jetzt wird in Schottland noch kein Brom für sich abgeschieden; es dürfte sich dieses auch schwerlich lohnen, da nicht nur seine Trennung von Jod sehr schwierig, sondern auch die im Kelp vorkommende Menge sehr unbedeutend ist.

Aeusserst wichtig würde es sein, ein Mittel zu finden, um den so bedeutenden Verbrauch an Schwefelsäure zu verringern. Man hat z. B. vorgeschlagen, die Säure ganz verdünnt einfliessen zu lassen, wo sich dann zuerst fast nur die Schwefelalkalien zersetzen; man solle mit dem Zusatz von Säure aufhören, wenn statt des Schwefelwasserstoffes schweflige Säure zu entweichen anfängt. Dann solle man die Flüssigkeit mit Schwefel kochen, um alles schwefligsaure Salz in unterschwefligsaures überzuführen, welches letztere weit weniger löslich ist. Beim Erkalten würde es also grösstentheils herauskrystallisiren. Bei diesem Verfahren würde man somit erstens alle Schwefelsäure ersparen, welche zur Zersetzung der schwefligsauren unterschwefligsauren Alkalien erforderlich ist, und zweitens eine bedeutende Quantität der letzteren gewinnen. Die Mutterlauge würde dann mit so viel Schwefel zu versetzen sein, um den Braunstein zu zersetzen, und käme zu derselben Verarbeitung wie eine gewöhnliche Mutterlauge. Ob dieses Verfahren in der Praxis

1) Kloboch erhielt (1849) aus 40 Kilogr. englischem Jod gegen 400 Grm. Jodcyan in zolllangen Krystallen (Pharm. Centralbl. 1850 p. 141), obgleich das Jodcyan im käuflichen Jod schon vorher von Scanlan (Journ. f. prakt. Chemie XLII p. 346) und von F. Meyer (Pharm. Centralbl. 1847 p. 687) beobachtet worden war.

irgendwo ausgeführt wird, ist nicht bekannt geworden. Nach dem bei Paterson angewendeten Verfahren hat man in dem Rückstande aus den Sublimirgefässen eine viel freie Säure enthaltende Lösung von schwefelsauren Alkalien, welche an einen Düngerfabrikanten abgegeben wird.

Die jährliche Ausbeute an Jod in Paterson's Fabrik beträgt 35 Tonnen oder 78,400 Pfd. engl. Der Handelspreis desselben ist ungemein schwankend; er beträgt gegenwärtig durchschnittlich 10 Sh. per Pfund, war aber schon über 30 Sh. und andererseits wenig über 4 Sh. Das englische Jod wird erheblich theurer als das französische bezahlt, obwol das letztere in seinen krystallinischen Blättern schöner als das erstere aussieht; es ist aber weniger rein und enthält namentlich mehr Wasser, da es bekanntlich durch nasse Fällung der Jodkalimetalle mittelst eines Chlorgasstromes dargestellt wird.

§. 260.

In der Fabrik von Cournerie in Cherbourg und überhaupt in den meisten Jodfabriken Frankreichs scheidet man nach dem Verfahren von Barruel das Jod aus den Mutterlaugen durch Chlorgas ab:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

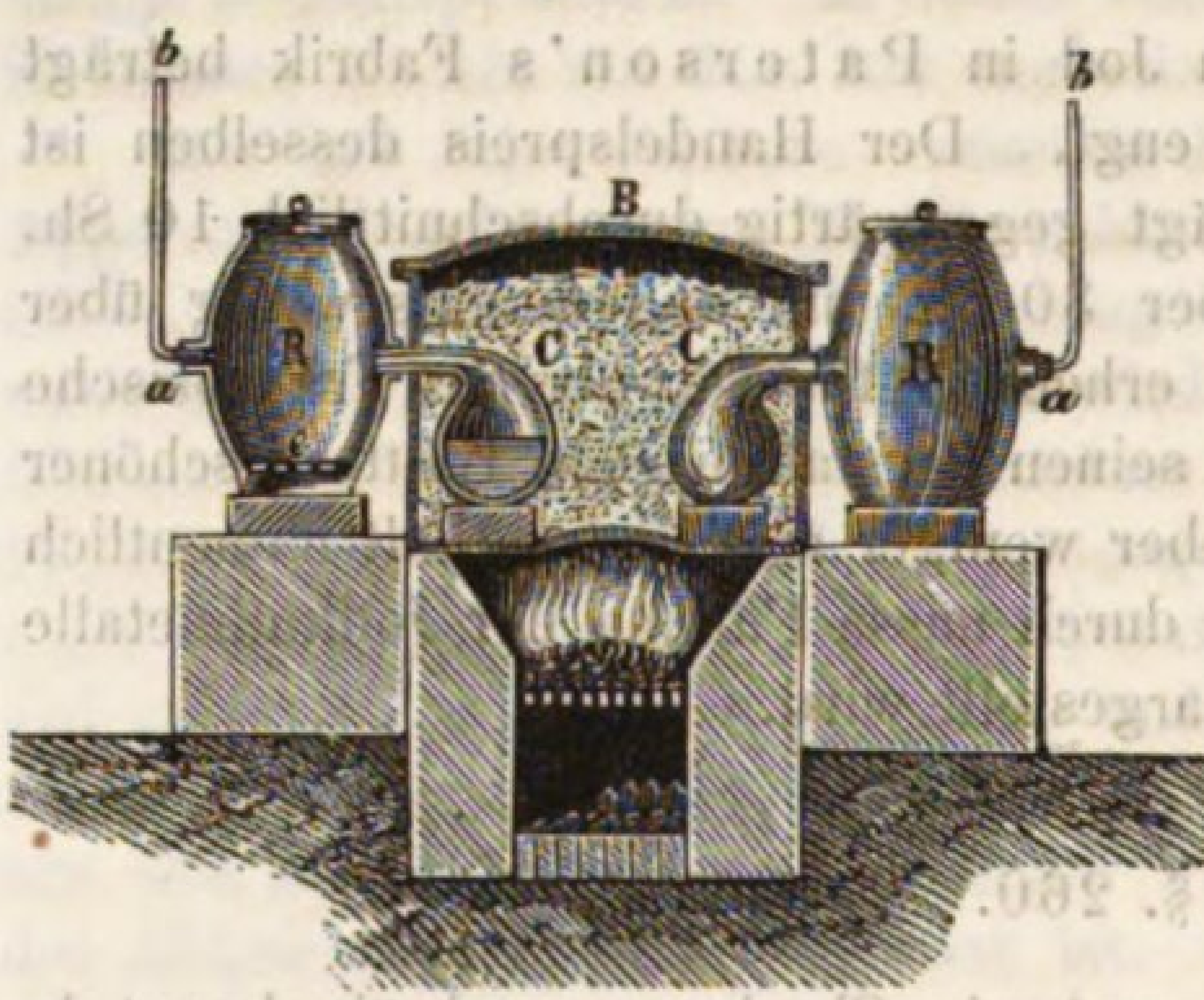
Zu diesem Behufe bringt man die mit Schwefelsäure behandelten, geklärten und abgekühlten Mutterlaugen in grosse Steinzeugflaschen von 2 Hektoliter Inhalt. Diese Flaschen sind mit drei Hälsen versehen, wovon der eine mindestens die dreifache Weite der beiden übrigen hat. Der eine engere Hals correspondirt durch ein Blei- oder Glasrohr mit einem Chlorgenerator, der mittlere ist mit einem Rohr zum Abführen der nicht absorbirten Gase versehen, während der weite Hals zum Umrühren und zum Entfernen des Jods dient. Das Einleiten des Chlors wird mehrere Tage lang fortgesetzt, bis alles Jod niedergeschlagen ist. Begreiflicherweise ist jeder Ueberschuss von Chlor sorgfältig zu vermeiden, weil sich sonst Chlorjod bilden würde.

Das ausgefällte Jod wird herausgeschöpft und in grosse Trichter aus Steinzeug gebracht, wo man es mit kaltem Wasser wäscht, um alle anhängenden Chlorüre zu entfernen.

Nach dem Abtropfenlassen bringt man das Jod in die Sublimirgefässe, um es von den nicht flüchtigen Bestandtheilen zu trennen und ihm die im Handel gewünschte krystallinische Form zu geben. Der hierzu angewendete Apparat (Fig. 144) besteht aus einigen Steinzeugretorten *C, C*, die in dem Sandbade *B* sich befinden, der durch eine darunter liegende Feuerung erhitzt wird. In eine jede dieser Retorten bringt man ungefähr 20 Kilogr. Jod, umschüttet sie vollständig mit Sand, damit sich kein Jod an dem oberen Theile condensire und den Retortenhals verstopfe. Der Retortenhals führt in die steinernen Vor-

lagen *R, R,* in welchen sich das Jod krystallinisch absetzt. Die seitlich der Vorlagen befindlichen Röhren *a' b* und *a' b* leiten die bei der Sublimation sich entwickelnden Wasserdämpfe ab.

Fig. 144.



In der Fabrik von Cournerie stehen die Sublimirgefässe nicht in einem Sandbade, sondern in einer bei 107 °C. siedenden Salzlösung, welche durch ein Schlangenrohr, in welchem Hochdruckdampf circulirt, bis zum Sieden erhitzt wird.

Unter den sonstigen Vorschlägen, aus der mit Schwefelsäure behandelten Mutterlauge das Jod frei zu machen, seien noch folgende erwähnt:

a) die Methode von Luchs[1]), nach welcher der ozonabgebende und das Jod abscheidende Körper eine Mischung ist von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure;

b) die Methode von R. Wagner, wobei das Jodnatrium durch Kochen mit Eisenchlorid unter Austreiben des Jods zersetzt wird ($NaJ + Fe_2Cl_3 = NaCl + 2 FeCl + J$);

c) die Methode von F. A. Theroulde[2]), die sich auf die Ausscheidbarkeit des Jods und die Nichtausscheidbarkeit des Broms durch salpetrige Dämpfe (salpetrige Säure und Untersalpetersäure) gründet. Man leitet in die Mutterlauge die nitrösen Gase, die als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Oxalsäure, der Arsensäure, der Eisenbeize, des Nitrobenzols, des Silbersalpeters etc. auftreten, bis alles Jod sich ausgeschieden hat. Aus der von dem Jod abgezogenen Lauge gewinnt man das Brom durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure. (Ein auf das nämliche Princip hinauslaufendes Jodgewinnungsverfahren liess sich Lauroy 1868 für Frankreich patentiren[3]));

d) das Verfahren von Paraf und Wanklyn[4]), nach welchem von der Einäscherung der Tange abgesehen und von den getrockneten Tangen ausgegangen wird. Diese Tange werden mit einem Gemenge von 3 Th. Aetznatron und 1 Th. Aetzkali bei einer Temperatur behandelt, die der bei der Darstellung von Oxalsäure aus Sägespänen und Alkalihydrat[5]) entspricht. Das Produkt der Einwirkung besteht aus

1) Jahresbericht 1861 p. 193.
2) Jahresbericht 1859 p. 170.
3) Jahresbericht 1868 p. 253.
4) Jahresbericht 1867 p. 193.
5) Jahresbericht 1858 p. 119 u. 427; 1862 p. 515; 1864 p. 492; 1865 p. 405.

einem Gemenge von oxalsauren und essigsauren Alkalien, Jod- und Bromalkalimetall. Nachdem durch Behandeln mit kleinen Mengen von Wasser das essigsaure Salz entfernt worden ist, verwandelt man den Rückstand in Kalkverbindungen. Das Gemenge von oxalsaurem Kalk, Jod- und Bromcalcium wird durch Schwefelsäure zersetzt und die vom Gyps getrennte Flüssigkeit abgedampft, bis alle Oxalsäure herauskrystallisirt. Aus den Mutterlaugen, in denen alles Jod und Brom enthalten ist, gewinnt man diese Stoffe in gewöhnlicher Weise.

§. 261.

β) Die Jodgewinnung aus den Seealgen durch das Verkohlungsverfahren scheint zuerst von Krafft und Laurot im Jahre 1852[1]) angeregt worden zu sein, ob diese Idee mit einem Patent zusammenhängt, welches sich der Jodfabrikant Tissier in Conquet ertheilen liess, um, analog der Schlempekohle, die Algen- oder Tangkohle zur Darstellung der Kalisalze und des Jods zu verwenden, sei dahingestellt. Thatsache ist dagegen, dass E. C. Stanford[2]) 1862 sein auf den nämlichen Gedanken sich stützendes Verfahren in die Technik einzuführen versuchte, jedoch ohne namhaften Erfolg. Sein Verfahren (vergl. Seite 48) besteht im Wesentlichen darin, die getrockneten und zu Kuchen zusammengepressten Algen in Gasretorten der trockenen Destillation zu unterwerfen. Die zurückbleibende Kohle giebt beim Behandeln mit siedendem Wasser alle Salze (Jodüre, Chlorüre, Sulfate etc.) ab und zeichnet sich nach dem Trocknen durch grosses Entfärbungsvermögen aus. Die flüchtigen Produkte sollen auf Paraffin, Photogen, Essigsäure, Ammoniaksalze und Leuchtgas verarbeitet werden.

Das Verfahren von Moride[3]) in Nantes hat sich besser bewährt als das von Stanford herrührende. Auf der Insel Noirmoutiers (einige Meilen südlich von der Mündung der Loire) werden die während einer Tagesarbeit gesammelten Tange in einem tragbaren Apparate, einer Art Ofen, an freier Luft geröstet. Man kann die Arbeit an dem Orte, wo die Pflanzen gesammelt werden, und bei jedem Wetter vornehmen. Die erhaltene Kohle wird dann in einem Verdrängungsapparate ausgelaugt, was leicht und schnell von statten geht. 100 Th. frischer Tang geben 20 Th. trockenes Produkt, 5 Th. Kohle und 3 Th. Asche. Die durch Auslaugen erhaltene Flüssigkeit wird in durch Dampf geheizten Pfannen abgedampft, wobei Kaliumsulfat, Chlorkalium und Chlornatrium erhalten werden. Aus der Mutterlauge wird das Jod mit Hülfe von nitröser Schwefelsäure abgeschieden und die Flüssigkeit dann mit käuflichem Benzin (nicht Benzol) behandelt. Dem Benzin wird das

1) Jahresbericht 1864 p. 185.

2) Jahresbericht 1862 p. 243.

3) Eine eingehende Beschreibung des Verfahrens von Moride findet sich in den Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome VII p. 127.

Jod durch Schütteln mit Natronlauge entzogen und dadurch zu neuem Gebrauch geschickt gemacht. Aus der Lösung des Jods in der Natronlauge (in welcher es theils als Jodnatrium, theils als jodsaures Natron enthalten ist) wird das Jod in bekannter Weise abgeschieden. Die nach dem Schütteln der ursprünglichen Mutterlauge mit Benzin bleibende Flüssigkeit wird auf Brom verarbeitet. Die ausgelaugte Kohle wird entweder als Düngemittel verwendet oder mit Theer gemischt zu Briquetten gepresst und als Brennstoff verwendet.

Nach der von Rud. Wagner (1867) vorgeschlagenen Modifikation des Moride'schen Verfahrens wird die Algenkohle mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid-Chlorammonium (Eisensalmiak; $Fe_2Cl_3 + NH_4Cl$) extrahirt, die Lauge, die alles Jod der Kohle enthält, durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff entjodet, der Schwefelkohlenstoff durch Destillation über Eisenfeile regenerirt und aus dem Eisenjodür durch Einleiten von Chlorgas das Jod ausgeschieden ($2\,FeJ + 3\,Cl = Fe_2Cl_3 + 2\,J$), wenn man nicht vorzieht, das Eisenjodür ohne Weiteres in Jodkalium, Jodcalcium, Jodbarium etc. überzuführen. Das vom Jod befreite Eisenchlorür-Chlorammonium geht mit Salzsäure versetzt an der Luft nach und nach in Eisensalmiak über ($Fe_2Cl_2, NH_4Cl + ClH + O = HO + Fe_2Cl_3, NH_4Cl$), der von Neuem zur Extraktion neuer Mengen von Algenkohle dient.

γ) Nach der dritten Methode (vergl. Seite 691), nach der man das Jod aus den Seealgen gewinnen kann, soll man, wie Kemp (1850)[1]) vorgeschlagen, die Algen auf einer Rübenschneidemaschine zerkleinern und die zerkleinerte Masse etwa 12 Stunden lang in Haufen liegen lassen. Dadurch tritt eine Art von Gährung ein, wodurch die ganze Masse breiähnlich wird, die sich nun leicht mit der Presse behandeln lässt. Aus der so gewonnenen Flüssigkeit wird das Jod durch Salzsäure und Chlorkalk frei gemacht und mit Bleistärke (erhalten durch Uebergiessen von Stärke mit Bleiessig) niedergeschlagen. Die jodhaltige Bleistärke wandert in die Jodfabrik. Ueber die praktische Ausführbarkeit dieser Methode ist nichts bekannt geworden. Wallace[2]) schlägt vor, die Algen mit Wasser auszukochen, die Abkochung einzudampfen und den Rückstand vorsichtig einzuäschern. Auf diese Weise werde ein Verlust an Jod möglichst vermieden.

§. 262.

2) Jodgewinnung aus dem Chilesalpeter[3]).

Seit einigen Jahren wird Jod als Nebenprodukt der Raffination des rohen Chilesalpeters in nicht unbeträchtlicher Menge gewonnen. Bereits

1) Chemic. Gazette 1850 p. 250; Pharm. Centralbl. 1850 p. 726.
2) Vergl. Seite 48.
3) Vergl. Faure, Jahresbericht 1855 p. 64; H. Grüneberg, Jahres-

bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung des Jahres 1855 haben Ernst Barruel einerseits und Jacquelain andererseits die Thatsache constatirt, dass der grösste Theil des Jods in dem Rohsalpeter als Jodat vorhanden sei, und eine Methode angegeben, nach welcher das Jod mit Vortheil gewonnen werden könne. Wie oben bemerkt, stammt das chilenische Jod gleichfalls aus den Seealgen, die nach Nöllner's Theorie zur Entstehung der Natronsalpeterlager in Südamerika Veranlassung gegeben haben.

Die Menge des Jods im rohen Chilesalpeter scheint eine sehr wechselnde zu sein. Nach einigen Angaben soll 1 Kilogr. Rohsalpeter 0,59 Grm. Jod enthalten, nach anderen findet sich darin kaum 0,06 Grm.

Das gegenwärtig in der Fabrik *de la société nitrière* zu Tarapaca auf Veranlassung von Thiercelin eingeführte Verfahren der Jodgewinnung besteht darin, die Mutterlaugen von der Raffination des Rohsalpeters mit einem Gemenge von schwefliger Säure und Natriumbisulfit zu versetzen. Wendet man beide Agentien nur in der erforderlichen Menge, jedoch nicht im Ueberschuss an, so erhält man alles Jod in Form eines schwarzen Niederschlages, mag die Jodsäure in der Mutterlauge in freiem Zustande oder an eine Base gebunden sein:

α) $5\,SO_2 + JO_5 = 5\,SO_3 + J$;

β) $5\,SO_2 + NaO, JO_5 = NaO, SO_3 + 4\,SO_3 + J$.

Das gefällte Jod bringt man in ein grosses steinzeugenes Gefäss, dessen Boden mit mehreren Lagen von Quarzsand, dessen Körner von unten nach oben an Grösse abnehmen, versehen ist. Nachdem das Jod abgetropft ist, schöpft man es, ohne die untere Jodschicht aufzurühren, mit einem irdenen Löffel in einen dickwandigen Kasten aus Gyps, welcher die in dem Jod vorhandene Feuchtigkeit schnell aufsaugt. Dieses Jod, welches immer noch etwas Wasser und grosse Mengen von Salzen enthält, kommt entweder sofort in den Handel [1]) oder wird vorher der Sublimation unterworfen.

In neuester Zeit giebt Thiercelin [2]) der salpetrigen Säure als Reduktionsmittel den Vorzug vor der schwefligen Säure. Die salpetrige Säure wird (gerade so, als handele es sich um die Darstellung von Soda aus Natronsalpeter und Kohle nach dem Verfahren von Duhamel; vergl. Seite 290) durch Anzünden eines Gemisches von 5 Th. Salpeter und 1 Th. Kohle erhalten. Sie schlägt das Jod aus seinen Lösungen in einer Form nieder, in der es sich leicht auswaschen und trocknen lässt. Der Niederschlag enthält gegen 80 Proc. Jod.

bericht 1855 p. 65; Jacquelain, Jahresbericht 1856 p. 73; E. Reichardt, Jahresbericht 1858 p. 126; Léon Krafft, Jahresbericht 1860 p. 194; Balard, Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 129.

1) J. C. Sticht fand (Polyt. Centralbl. 1869 p. 759) in einer Probe chilenischen Jods nur 50 Proc. Jod.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1869 p. 79.

Die Jodextraktionsmethode ist nach Balard jedoch noch so unvollkommen, dass von dem in der Mutterlauge enthaltenen Jod immer noch 60 Proc. verloren gehen. In Tarapaca werden täglich 40 Kilogr. Jod gewonnen. Die Jahresproduktion beträgt demnach 290 bis 300 Centner.

Die Jodgewinnung aus dem Chilesalpeter hat offenbar eine grosse Zukunft.

Die Gesammtproduktion an Jod (aus Varech, Kelp und Chilesalpeter) ist approximativ gegenwärtig folgende:

Schottland und Irland	1600 Ctr.
Frankreich	1200 ,,
Tarapaca	300 ,,
	3100 Ctr.

§. 263.

Technisch wichtige Eigenschaften und Anwendungen des Jods.

Das Jod, so wie es als sublimirtes Produkt in den Handel kommt, besteht aus schwarzgrauen, metallglänzenden Krystallschuppen, dem Graphit nicht unähnlich, die sich beim Erhitzen in Dämpfe verwandeln, welche (nach Stas) im gesättigten Zustande blau, im verdünnten violett sind. Es schmilzt bei 115° und siedet über 200°. Der Geruch ist eigenthümlich und etwas an Brom und Chlor erinnernd, sein Geschmack scharf. Der Dunst, noch mehr die Dämpfe des Jods greifen die Nasen- und Mundhöhle heftig an, die Epidermis wird davon braun gefärbt. In Wasser ist es in kleiner Menge löslich; nach meinen Versuchen lösen 1000 Th. Wasser von 15° 0,23—0,28 Th. Jod. Die Lösung ist bräunlichgelb. Eine Lösung von Jodkalium löst das Jod in reichlicher Menge (12,7 Grm. Jod in Jodkalium und Wasser bis zu 1 Liter gelöst, ist die Normaljodlösung, die zu vielen volumetrischen Analysen Anwendung findet), ebenso Jodwasserstoffsäure. Aus letzterer Lösung scheidet sich bei Luftzutritt nach und nach das Jod in schön ausgebildeten Krystallen aus ($J + JH + O = HO + 2J$). Das Jod löst sich ferner mit Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Benzin und Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, dann in einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure (damit keine umgekehrte Zersetzung stattfinde, darf die Lösung auf 10,000 Th. Wasser nur 3—4 Th. schweflige Säure enthalten) und einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Auf der Löslichkeit des Jods in schwefliger Säure und Natriumhyposulfit beruhen bekanntlich die jodometrischen Methoden der Titriranalyse. In Schwefelwasserstoffwasser löst sich das Jod unter Abscheidung von Schwefel ($JH + J = JH + J$). In Lösungen von ätzenden Alkalien, Kalk und Baryt löst sich beim Erwärmen das Jod unter Bildung von

Jodür und Jodat (z. B. $6 NaO,HO + 6 J = 5 NaJ + NaO,JO_5 + 6 HO$). Eine Auflösung des Jods färbt Stärke violett.

Das Molekulargewicht des Jods ist 127, sein spec. Gewicht 4,94.

Das käufliche Jod ist zuweilen mit Kohlen- und Kokspulver und mit Graphit verfälscht vorgekommen. Diese Verfälschungen sind durch Behandeln mit Alkohol oder mit unterschwefligsaurem Natron, worin reines Jod vollkommen löslich sein muss, aufzufinden. Eine häufig vorkommende Verunreinigung des Jods ist die mit Wasser, welches mitunter in der Menge von 6 Proc. darin sich findet.

Man wendet das Jod in grosser Menge an als Heilmittel, in noch grösserer in der Photographie, zur Bereitung des Jodkaliums, Jodquecksilbers und anderer Jodpräparate. Von dem grossen Jodverbrauch für photographische Zwecke kann die Thatsache einen Begriff geben, dass eine einzige Fabrik in Berlin jährlich 30,000 Pfd. Jodkalium (wozu über 200 Ctr. Jod erforderlich sind) fabricirt. Seit einer Reihe von Jahren benutzt man das Jod auch zur Herstellung gewisser Theerfarben, z. B. der Neuviolette (Jodviolett, Dahliafarbe), die man erhält, indem man Fuchsin mit den Jodüren der Alkoholradikale (neuerdings jedoch meist den Bromüren) behandelt, wobei je nach der Dauer der Einwirkung Monäthyl-Rosanilin oder Diäthyl-Rosanilin oder Triäthyl-Rosanilin sich bilden. Die höchst äthylirte Base ist blauviolett, die minder äthylirten zeigen röthliche Nüancen. Aus den Mutterlaugen von der Bereitung des Jodvioletts erhält man das Jodgrün. Endlich bildet das Jod einen Bestandtheil des prächtig blauen Farbstoffs Cyanin (Lepidinblau, Chinolinblau) $C_{60}H_{39}N_2J$, welcher durch Behandeln der aus dem Cinchonin mit Alkalien sich bildenden flüchtigen Basen mit Jodamyl entsteht.

§. 264.

Jodkalium.

Unter den Jodpräparaten steht das **Jodkalium** (Jodure de potassium, *Jodide of potassium*) oben an. Diese Verbindung besteht aus

Jod J	127	76,4
Kalium K	39,2	23,6
	166,2	100,0

und kann auf mannichfache Weise erhalten werden. Wenn wir von derjenigen Sorte Jodkalium (**vegetabilisches Jodkalium**) absehen, welche von den Jodfabrikanten Frankreichs und Grossbritanniens auf den internationalen Industrieausstellungen zu London (1862) und Paris (1867) in kleinen Mengen ausgestellt und durch Extraktion der frischen Seealgen bereitet worden war, so lässt sich das Jodkalium, wenn wir vor der Beschreibung der Darstellung dieses Präparates die Re-

gesten der Jodkaliumbereitung vorausgehen lassen, in folgender Weise erhalten:

1) auf synthetischem Wege durch Zusammenbringen beider Elemente. Kalium und Jod können, wenn man beide Stoffe zusammenknetet, bei gewöhnlicher Temperatur schon unter kräftiger Wärmeentwickelung sich vereinigen. Bisher verhinderte der hohe Preis des Kaliums die Ausführung dieses Verfahrens. Berücksichtigt man jedoch die enormen Fortschritte in der Fabrikation der Alkalimetalle, die sogar die Darstellung von reinem Aetznatron aus Natriummetall ermöglichten, so wird man zugeben können, dass in gewissen Fällen und zu bestimmten Zwecken die synthetische Jodkaliumbildung nicht ganz zukunftslos erscheint. Nicht ohne historisches Interesse ist Serullas' Vorschrift zur synthetischen Bildung von Jodkalium, nach welcher aus durch Glühen von Brechweinstein erhaltenem Antimonkalium das Kalium durch Jod als Jodkalium entfernt und das zurückbleibende Antimon durch Glühen mit Weinstein wieder in Antimonkalium umgewandelt wird, welches von Neuem zur Bildung von Jodkalium dient;

2) aus Jodantimon (SbJ_3). Serullas schlägt vor, durch vorsichtiges Erhitzen von Antimon mit Jod Jodantimon darzustellen [1]) und dasselbe mit heissem Wasser zu behandeln, wodurch einestheils Antimonoxyjodid (dem Algarothpulver von der Zersetzung des Chlorantimons mit Wasser entsprechend), welches sich unlöslich ausscheidet, und antimonhaltige Jodwasserstoffsäure sich bildet. Durch Auskochen des Niederschlags mit einer Lösung von Kaliumcarbonat und Neutralisation des Filtrates mit der Jodwasserstoffsäure erhält man Jodkalium;

3) aus Jodeisen. Aus den Verbindungen des Eisens mit Jod lässt sich Jodkalium auf verschiedene Weise darstellen, je nachdem man von dem Eisenjodür, dem (sogenannten) Eisenjodid oder dem Eisenjodür-Jodid ausgeht. Nach der ursprünglichen Vorschrift von Baup stellte man durch Zusammenbringen von 1 Molekül Jod mit 1 Molekül Eisenfeile mit Wasser Eisenjodür dar und zersetzte die Lösung desselben durch kohlensaures Kali. Aus der von Eisencarbonat abfiltrirten Lösung erhielt man durch Abdampfen Jodkalium. Diese Methode hat den Uebelstand, dass das Auswaschen des sehr voluminösen Niederschlags von Eisencarbonat viel Wasser erfordert und deshalb eine grosse Flüssigkeitsmenge zu verdunsten ist. Ausserdem soll der Niederschlag immer ein gewisses Quantum Jod in unlöslicher Form (vielleicht im absorbirten Zustande) enthalten. Nach Frederking's Vorschlage wird das Eisenjodür vor dem Fällen mit Kaliumcarbonat durch Auflösen von Jod in eine dem Jodid entsprechende Verbindung übergeführt ($2\,FeJ + J = Fe_2J_3$). Der sich hierbei bildende Niederschlag von

1) Besser stellt man das Jodantimon nach Nicklès durch Digeriren von Antimonpulver mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff dar.

Eisenoxyd ist minder voluminös als der des Carbonates und daher leichter auszuwaschen. Vortheilhafter ist es offenbar, das in dem Eisenjodür zu lösende Jod in solcher Menge anzuwenden, dass in der Flüssigkeit Eisenjodür-Jodid ($FeJ + Fe_2J_3$) sich befindet, welches, mit Kaliumcarbonat zersetzt, zur Bildung von schwerem Eisenoxyduloxydhydrat Veranlassung giebt, das sich schnell zu Boden setzt und mit Leichtigkeit durch Decantation ausgewaschen werden kann. Nach der 1857 von J. von Liebig empfohlenen Abänderung[1]) stellt man mit 3 Th. Jod Eisenjodür dar, löst aber darauf 1 Th. nicht in dem Eisenjodür, sondern in verdünnter Kalilösung und fällt mit dieser Lösung das Eisenjodür. Die Menge des Kalis muss etwas geringer sein, als zur Fällung erforderlich ist, welche zuletzt durch Zusatz von kohlensaurem Kali vollständig gemacht wird. Der breiartige Niederschlag wird, wenn man ihn unter wiederholtem Umrühren über Nacht stehen lässt, zu Aethiops martialis, aus welchem das Jodkalium leicht ausgewaschen werden kann.

4) aus Jodzink. Nach den Vorschlägen von Le Royer und J. Dumas stellt man durch Digestion von Zink, Jod und Wasser oder durch Behandeln von Zinkstaub mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff Zinkjodür dar, welches man durch Kaliumcarbonat zersetzt. Diese Methode hat alle Uebelstände der Baup'schen, ohne irgend einen Vortheil darzubieten.

5) aus Schwefelkalium und Jod. Nach der von Taddei herrührenden, von Duflos und Wagner verbesserten Methode wird Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst mit einer Lösung von Kaliummonosulfuret zusammengebracht, bis die violette Farbe des Schwefelkohlenstoffs verschwunden ist ($J + KS = JK + S$). Der frei werdende Schwefel bleibt in dem Schwefelkohlenstoff gelöst. Man behauptet, das so dargestellte Jodkalium enthalte stets Hyposulfit.

6) aus Schwefelbarium und Jod. Wittstock schlägt vor, Schwefelbarium durch Jod in Jodbarium überzuführen und letzteres in Jodkalium umzuwandeln, entweder, wie v. Liebig will, durch Kaliumcarbonat, oder, wie Fr. Mohr vorschreibt, durch Kaliumsulfat.

7) aus Jodphosphor. J. von Liebig[2]) hat 1862 ein höchst sinnreiches Verfahren der Darstellung von Jodkalium (Jodcalcium und Jodbarium) beschrieben, wobei als Nebenprodukt reine Phosphorsäure erhalten wird. Man digerirt fein zerriebenen amorphen Phosphor (1 Th.) mit der 40fachen Menge warmen Wassers und setzt nach und nach 20 Th. Jod dazu. Die anfänglich dunkelbraune Flüssigkeit wird nach und nach farblos ($PJ_5 + 5\,HO = 5\,JH + PO_5$) und enthält Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure, welche beiden Säuren durch Barium-

1) Jahresbericht 1857 p. 127.
2) Jahresbericht 1862 p. 257; 1866 p. 185.

carbonat von einander getrennt werden. Das in Lösung gehende Jodbarium wird durch Kaliumcarbonat oder -sulfat in Jodkalium übergeführt und aus dem zurückbleibenden Bariumphosphat mittelst Schwefelsäure die Phosphorsäure rein dargestellt [1]).

8) aus Calciumsulfit und Jod. Trägt man (nach R. Wagner [2])) Jod in ein mit Wasser angerührtes Gemenge von Calciumsulfit und Kalkhydrat ein, so erhält man Gyps und Jodcalcium, welches in bekannter Weise in Jodkalium übergeführt wird:

$$\left.\begin{array}{lr} CaO,SO_2 = & 60 \\ CaO,HO = & 37 \\ J = & 127 \\ \hline & 224 \end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{lr} CaO,SO_3 = & 68 \\ CaJ = & 147 \\ HO = & 9 \\ \hline & 224 \end{array}\right.$$

Besser ist für die Reinheit der Präparate, anstatt der Calciumverbindungen die entsprechenden Bariumverbindungen anzuwenden.

9) aus Calciumarseniit und Jod (nur für photographische Zwecke anwendbar). Fein zertheiltes Jod löst sich in einem concentrirten Gemisch von arseniger Säure und Kalkmilch unter Bildung von unlöslichem Calciumarseniat und löslichem Jodcalcium, welches letztere in Jodkalium übergeführt wird. Aus dem arsensauren Kalk kann die (im Zeugdruck als Fixationsmittel und zur Fuchsinbereitung dienende) Arsensäure mit Schwefelsäure frei gemacht werden.

10) aus Antimonoxyd, Kalk (oder Barytwasser) und Jod. Wird Jod (in analoger Weise wie bei 9) mit einem Gemenge von Antimonoxyd und Kalkhydrat behandelt, so bildet sich neben Jodcalcium Antimonsäure.

11) aus Glycerin und Jod. Bei verschiedenen chemischen Processen, die zur Darstellung chemischer Präparate in grösserem Maassstabe Anwendung finden, tritt Jodkalium als Nebenprodukt auf, so z. B. bei der künstlichen Darstellung von Senföl (Schwefelcyanallyl) aus Glycerin. Durch die Einwirkung von Jod auf Glycerin bildet sich Jodallyl (gejodetes Propylen), C_6H_5J oder $C_6\left.\begin{matrix}H_5\\J\end{matrix}\right\}$, welches durch Destillation mit Schwefelcyankalium Senföl und Jodkalium bildet [3]).

§. 265.

12) aus Kalilauge und Jod. Diese Methode hat sich vor allen anderen zur Fabrikation des Jodkaliums eingebürgert. Nach der ursprünglichen Vorschrift trug man 1 Molekül Jod in 1 Molekül

1) Vergl. Michael Pettenkofer's Bemerkungen über diese Methode im Jahresbericht 1866 p. 185.

2) Jahresbericht 1862 p. 261.

3) Jahresbericht 1856 p. 260; 1857 p. 322.

Aetzkalilauge ein, bis alles Jod zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst war:

$$6\,J + 6\,KO,HO = 5\,KJ + KO,JO_5 + 6\,HO.$$

Die Lösung, die auf 5 Atome Jodkalium 1 Atom jodsaures Kali enthielt, wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, wodurch das Kaliumjodat unter reichlicher Entwickelung von Sauerstoffgas zu Jodkalium reducirt wurde ($KO,JO_5 - 3\,O_2 = KJ$). Da jedoch das Jod erst beim Glühen vollständig zersetzt wird und die Masse dabei schmilzt und aufschäumt, so findet durch Verflüchtigen und Umherspritzen leicht ein Verlust statt, auch reagirt das zurückbleibende Jodkalium stets alkalisch. Diesem grossen Uebelstande, der die Methode zur Darstellung des Jodkaliums im Grossen unbrauchbar machte, wurde durch Orfila abgeholfen, indem er das Salzgemisch vor dem Glühen mit etwas Kohlenpulver mengte, wo dann die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur und ohne Schmelzung vor sich ging ($2\,KO,SO_5 + 3\,C_2 = 3\,C_2O_4 + 2\,KJ$). Verwendet man bei dieser Methode die Kalilauge in concentrirter Gestalt, so scheidet sich das schwer lösliche Kaliumjodat als Krystallpulver aus. Man hat den Vorschlag gemacht, das Jodat von der Jodürlösung zu trennen und für sich zu glühen, um es in Jodkalium zu verwandeln. Selbstverständlich darf man das reine Jodat nicht mit Kohle glühen, weil sonst unfehlbar eine Explosion erfolgen würde.

Bei der gegenwärtig eingeführten Massenproduktion des Jodkaliums ist es weniger rathsam, sich des Glühens zum Zersetzen der Jodate zu bedienen, als vielmehr den nassen Weg einzuschlagen, wodurch das Abdampfen, Glühen, Wiederauflösen des Rückstandes, abermaliges Abdampfen etc. erspart wird.

Der von Turner gemachte Vorschlag, die Reduktion der Jodsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas auszuführen ($KO,JO_5 + 6\,HS = 6\,HO + 6\,S + KJ$), ist nicht rationell. Denn, hat man Schwefelwasserstoffgas in genügender Menge zur Verfügung, so kann man dasselbe sofort durch Jod (nach Cl. Winkler's vortrefflicher Methode [1])) in Jodwasserstoffsäure überführen, indem man in mit Jod gesättigtem Schwefelkohlenstoff, der unter Wasser sich befindet, bis zum Verschwinden der violetten Farbe Schwefelwasserstoffgas leitet. Die entstandene Jodwasserstoffsäure ist in der wässerigen Lösung, während die darunter befindliche gelbe Flüssigkeit — eine Lösung von Schwefel auf Schwefelkohlenstoff — durch Destillation wieder auf reinen Schwefelkohlenstoff verarbeitet wird. Die so erhaltene Jodwasserstoffsäure kann man durch Kaliumcarbonat in Jodkalium überführen.

Ein völlig rationeller Weg der Reduktion des Jodates, der wol in den meisten chemischen Fabriken betreten wird, ist die Digestion der

1) Jahresbericht 1867 p. 194.

Lauge mit gewissen reducirenden Agentien, namentlich mit Eisenoxydulhydrat, welches in verhältnissmässig kurzer Zeit dem Jodat allen Sauerstoff entzieht und dadurch partiell in Eisenoxydul-Oxyd übergeht. Auch vorsichtige Behandlung der Lauge mit schwefliger Säure oder Digestion mit gewissen Sulfiten, namentlich mit Bariumsulfit, führt zum Ziel.

Die bis auf 65 ⁰ B. (= 1,80 spec. Gewicht) — heiss gewogen — concentrirte Lauge wird der Krystallisation überlassen. Die sich bildenden schönen Würfel lässt man abtropfen und trocknet sie auf Drahtnetzen (aus gefirnisstem Eisendraht) bei einer Temperatur von 120—130 ⁰, wodurch sie die beliebte matte Beschaffenheit annehmen.

Die Eigenschaften und die Prüfung der Reinheit des Jodkaliums sind in den Lehr- und Handbüchern der Chemie beschrieben.

Das Brom[1]).

§. 266.

Allgemeines über Bromvorkommen und Gewinnung.

Das Brom (brome, *bromine*) wurde 1826 von Balard entdeckt. Es findet sich im Meerwasser in kleiner Menge, dagegen in namhafter Quantität in den vegetabilischen Jod- und Bromsammlern, den Seealgen und Tangen, bei deren Verarbeitung zu Varech und Kelp das Brom als Nebenprodukt auftritt. In den schottischen Jodfabriken giebt man das Brom verloren, in den französischen dagegen scheidet man aus den Salzlösungen, aus welchen durch Chlor oder durch Untersalpetersäure das Jod abgeschieden wurde, durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure das Brom ab, welches in besonderen Vorlagen verdichtet wird.

Ist gleich eine directe Gewinnung des Broms aus dem Meerwasser nicht mit Vortheil ausführbar, so kann doch das Brom mit Leichtigkeit aus den Mutterlaugen von der Verarbeitung des Seewassers (vergl. Seite 22) auf Kalisalze u. s. w. gewonnen werden. Nachdem in bekannter Weise durch Verdunsten des Meerwassers die einzelnen Salze nach einander krystallinisch ausgeschieden worden, kommt der künstliche Carnallit $KCl + 2\,Mg\left\{\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}\right\} + 12\,HO$ zum Vorschein, welcher den grössten Theil des in dem Meerwasser enthaltenen Broms enthält. Ist nun durch Wiederauflösen des Carnallits das Chlorkalium und der grösste Theil des Chlormagnesiums aus der Mutterlauge krystallinisch abgeschieden worden, so bleibt eine Lauge, in der das Brom als Brommagnesium sich findet. Behufs der Extraktion des Broms werden diese

1) Literatur: Balard, Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome VII p. 119; Balard, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1864 Tome I p. 454; III p. 385; Ad. Wurtz, Dictionnaire de chimie, Paris 1868 Tome I p. 663; M. Hermann (1853), Journ. f. prakt. Chemie LX p. 284; E. Moride, Jahresbericht 1866 p. 182; Lartet, Jahresbericht 1866 p. 181; L. Leisler, Jahresbericht 1866 p. 179; F. Michels, Jahresbericht 1867 p. 194; 1868 p. 308; R. Wagner, Jahresbericht 1868 p. 252.

Laugen in grossen Kesseln bis auf 125° erhitzt und dann in grosse steinerne Gefässe (den Seite 648 beschriebenen Chlorentwicklern ähnlich) gebracht und darin mit Braunstein und Schwefelsäure zersetzt.

Es liegt auf der Hand, dass das Wasser des todten Meeres, im eigentlichen Sinne eine Mutterlauge von der Verdunstung eines Meeres herrührend, Brom in grosser Menge enthalten muss. L. Lartet[1]) fand in der That einen beträchtlichen Bromgehalt und die Zunahme desselben mit der Tiefe. Bei 300 Meter Tiefe enthielt 1 Kilogr. Wasser 7,093 Grm. (= 0,7 Proc.) Brom. Eine von einem englischen Techniker im Jahre 1864 am todten Meere angelegte Fabrik, um aus dem Wasser des Sees Brom darzustellen, ist wieder eingegangen, seitdem man nach den Untersuchungen von E. Reichardt in Jena in den Stassfurter Salzmineralien Carnallit und Kainit eine unerschöpfliche Bromquelle gefunden hat. Dieser Quelle gegenüber verliert der Bromgehalt der Mutterlaugen mehrerer Salinen, wie z. B. der zu Schönebeck (bei Magdeburg), zu Kreuznach u. s. w. um so mehr alle Bedeutung, als das aus den humusreichen Salinenmutterlaugen erhaltene Brom fast durchweg durch Bromoform (zweifach gebromtes Brommethyl C_2HBr_3 oder $C_2 \left. \begin{matrix} H \\ Br_2 \end{matrix} \right\} Br$), entstanden durch die Einwirkung von Brom auf die Humuskörper, verunreinigt ist.

§. 267.

Die Bromgewinnung in Stassfurt, zuerst von A. Frank und in der Fabrik von Vorster und Grüneberg ausgeführt, geht in ähnlicher Weise wie nach Balard's Verfahren vor sich. Nachdem aus den Carnalliten und Kainiten das Kalisalz (Chlorkalium oder Kaliumsulfat) krystallinisch ausgeschieden, erhält man durch weiteres Abdampfen und Krystallisirenlassen Chlormagnesium (vergl. Seite 453). Die zurückbleibende Mutterlauge enthält alles Brom der Abraumsalze in Form von Brommagnesium (und wol auch Bromcarnallit $KBr + 2\,MgBr + 12\,HO$). Der Bromgehalt beträgt 0,3—0,5 Proc. Man scheidet es daraus entweder mit Braunstein und Schwefelsäure oder nach dem Patente von Leisler (1866) durch Kaliumbichromat und eine Säure unter Mitwirkung von Wärme ab. Das auf diese Weise verflüchtigte Brom leitet man durch einen mit metallischem Eisen beschickten Condensator, so dass Bromeisen entsteht, aus welchem sich dann reines Brom oder eine Bromverbindung mit Leichtigkeit darstellen lässt. Der vom Patentträger angewendete Apparat ist eine Destillirblase, deren unterer Theil aus Eisen besteht, während der obere, der Helm, aus Blei oder aus Steinzeug angefertigt, geräumig, von domartiger oder gewölbter Form

1) Jahresbericht 1866 p. 181.

und mit einem gebogenen, aus Blei oder aus Steinzeug bestehendem Ableitungsrohre versehen ist. Dieses Rohr führt zu einem irdenen Recipienten, der ungefähr wie eine Woulff'sche Flasche geformt, aber am Boden mit einer Vorrichtung zum Ablassen der in ihm enthaltenen Flüssigkeit versehen ist. Die Blase wird etwa bis zum oberen Rande des gusseisernen Bodens oder Untertheils mit der zu verarbeitenden Flüssigkeit gefüllt und dann mittelst eines gewöhnlichen, unter ihr angebrachten Ofens geheizt. Während die Flüssigkeit sich erhitzt, wird eine gesättigte kalte Lösung von Kalichromat zugesetzt; dann wird das Ganze tüchtig durch einander gerührt. Bevor die Flüssigkeit die Temperatur von 66 ° C. angenommen hat, wird auf je 100 Volumen der zu verarbeitenden Flüssigkeit 1 Volumen Salzsäure zugesetzt, welche vorher mit ihrem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnt worden ist, und dann wird wiederum tüchtig durchgerührt, so dass alles sich gehörig vermischt. Darauf wird der Helm aufgesetzt, Ableitungsrohr, Recipient und Condensator werden mit einander verbunden und sämmtliche Verbindungen lutirt, nachdem der Condensator vorher mit Drehspänen von Schmiedeeisen, welche möglichst gross, leicht und spiralförmig sein sollen, gefüllt worden ist. Das Feuer wird so regulirt, dass der Inhalt der Blase ununterbrochen und ruhig im Kochen bleibt und ein gleichmässiger Dampfstrahl durch den Condensator bläst, bis kein Brom weiter übergeht. Das mit dem Dampfe übergegangene Brom verbindet sich mit dem im Condensator enthaltenen Eisen; das entstandene Bromeisen löst sich in der geringen, im Condensator verdichteten Menge Wasser und fliesst aus demselben in ein untergesetztes Gefäss. Sobald die Bromentwickelung aufgehört hat, wird die Blase geöffnet und die rückständige Flüssigkeit aus derselben mittelst eines Hebers abgezogen; darauf wird die Blase von Neuem beschickt, die Beschickung wiederum mit Kalibichromat und Salzsäure versetzt und die Destillation wiederholt. Das Eisen braucht erst nach mehreren Operationen erneuert zu werden, da jedes Mal nur eine geringe Menge desselben verbraucht wird. Das erhaltene Bromeisen wird nach dem gewöhnlichen Verfahren in Bromkalium oder eine andere Bromverbindung umgewandelt. Zur Darstellung von Brom wird das Bromeisen in geeigneten Retorten mit Kalibichromat und Säure erhitzt und das übergehende Brom condensirt und aufgefangen. Zur Erleichterung der ersteren Entwickelung des Broms können Stückchen von Feuerstein, Quarz oder dergl. in die Destillirblase gebracht werden; oder es wird Luft oder Dampf durch die in ihr enthaltene Flüssigkeit geblasen, um den Uebertritt der Dämpfe in den Condensator zu beschleunigen.

Die Stassfurter Bromproduktion mag sich gegenwärtig auf 250—300 Centner belaufen, obgleich mit Leichtigkeit, wenn das Bedürfniss dazu vorhanden wäre, das Zehnfache dieses Quantums producirt werden könnte.

§. 268.

Eigenschaften und Anwendungen des Broms.

Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelrothbraune Flüssigkeit von 2,99 — 3,187 spec. Gewicht. Es riecht chlor- und jodähnlich und in sehr verdünntem Zustande angenehm wie Seeluft oder die Luft in der Nähe der Gradirhäuser. Es siedet bei 58,6° (nach Landolt; bei 63° nach Pierre). Bei gewöhnlicher Temperatur aber verflüchtigt es sich schon unter Bildung von braunrothem Dampfe. Stassfurter Brom löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 26,5 Th. Wasser (100 Th. gesättigtes Bromwasser enthalten bei 15° 3,63 Th. Brom). Mit Wasser bildet das Brom bei 0° ein festes krystallisirtes Bromhydrat. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelwasserstoffwasser, Bromwasserstoffsäure und Bromkalium. In wässeriger schwefliger Säure löst es sich zu Bromwasserstoffsäure ($SO_2 + HO + Br = SO_3 + BrH$). Bei — 7,3° erstarrt es zu einer jodähnlichen Masse.

Organischen Körpern gegenüber ist das Brom in seiner Wirkung dem Chlor ähnlich, doch minder kräftig als das Chlor, welches die organischen Verbindungen oft total zerstört. Vor dem Jod hat das Brom den Vorzug, dass es ein kleineres Atomgewicht hat (mit 80 Kilogr. Brom erreicht man die nämliche Wirkung wie mit 127 Kilogr. Jod). Es ist ferner weit billiger.

Bis vor Kurzem diente das Brom nur gleich dem Jod in der Photographie und als Heilmittel, seit einiger Zeit aber findet es in Form von Brommethyl, Bromäthyl und Bromamyl in grösserer Menge Anwendung zur Erzeugung gewisser Theerfarben (z. B. für Hofmann's Violett und Blau) und zur Darstellung von künstlichem Alizarin aus Anthracen (nach dem Verfahren von Graebe und Liebermann[1])). Nach der Angabe von Balard[2]) wird in einigen Kattundruckereien ein Gemisch von Brom mit Thon bei zarten Nüancen anstatt des Chlorkalks als Enlevage angewendet. Als Desinfektionsmittel ist das Brom höchst bedeutungsvoll. Während des Bürgerkrieges in der Union ist das Brom in den Hospitälern vielfach zur Desinfektion der Luft benutzt worden. Da das Brom, mit Wasser zusammengebracht, dasselbe nicht zersetzt und mit demselben keine Säure bildet, wie es bei dem Chlor der Fall ist, so bleibt seine Thätigkeit ausschliesslich den organischen Gebilden und Verbindungen vorbehalten, die in der Luft enthalten sein mögen. Sein Siedepunkt gestattet, das Quantum, das in einer gegebenen Zeit in einem bestimmten Raum verdampfen soll, auf das Genaueste zu

1) Jahresbericht 1868 p. 621.

2) Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 124.

bestimmen. Es kann daher nicht fehlen, dass das Brom in kurzer Zeit an die Stelle des Chlors zu Desinfektionszwecken allgemein benutzt werden wird. Versuche, Brom als Bromwasser in eine feste und für Desinfektionszwecke besonders geeignete Form dadurch überzuführen, dass man gebrannten Gyps oder calcinirtes Glaubersalz mit Bromwasser anrührt, haben nicht unbefriedigende Resultate gegeben.

Dem Brom steht offenbar eine grosse Zukunft bevor [1]).

1) Die Darstellung des Bromkaliums erfolgt genau nach denselben Grundsätzen wie die des Jodkaliums.

XI. Technik des Phosphors[1]).

§. 269.

Geschichtliches und Allgemeines.

Der Phosphor (phosphore, *phosphorus*), seit der Einführung der phosphorhaltigen Zündrequisiten ein höchst wichtiger und unentbehrlicher Körper geworden, kommt in verschiedenen Mineralien, doch nur in dem Apatit, Phosphorit und Staffelit, sowie ferner in den Knochen in solcher Menge vor, dass die Darstellung des Phosphors daraus möglich erscheint.

Was die Geschichte der Entdeckung des Phosphors betrifft, so herrscht über den eigentlichen Entdecker einige Ungewissheit, da mehrere Chemiker die Entdeckung für sich in Anspruch nehmen[2]). Die aus-

1) Literatur: Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Nürnberg 1830 Bd. I p. 525—541; Payen, Précis de chimie industrielle, Paris 1867 Tome II p. 537—552; J. Girardin, Leçons de chimie appliquée aux arts industriels, Paris 1860 Tome II p. 746—751; Barreswil, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1864 Tome III p. 253; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 93; A. v. Schrötter, Oesterreich. Bericht über die Londoner Ausstellung des Jahres 1862, Wien 1863 p. 85; Leykauf, Journ. f. prakt. Chemie XXI p. 317; Wöhler, Poggend. Annal. XVII p. 178; Seubert (Apparat zum Formen des Phosphors), Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX p. 346; Dingl. Journ. XCIII p. 22; Coignet, Brevets d'invention LIII p. 450; Donovan, Journ. f. prakt. Chem. LIV p. 103; Dingl. Journ. CXXIII p. 36; Albright (Darstellung von amorphem Phosphor), Dingl. Journ. CXXIV p. 271; Polyt. Centralblatt 1852 p. 839; Cari-Montrand, Jahresbericht 1855 p. 66; 1861 p. 194; Gentele, Dingl. Journ. CXLIV p. 190; Jahresbericht 1857 p. 111; H. Fleck, Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation, Leipzig 1855 (im Auszuge Jahresbericht 1855 p. 66); P. Bolley, Handbuch der chem. Technologie, Braunschweig 1862 (Bd. II Gruppe 2. die Phosphorfabrikation von H. Fleck p. 66—115); W. Gerland, Jahresbericht 1864 p. 186; Albright u. Wilson, Jahresbericht 1865 p. 265; Aubertin u. Boblique, Jahresbericht 1868 p. 261; Coignet, Chemic. News 1869 No. 494 p. 249.

2) Wie Girardin in seinen Leçons de chimie élémentaire angiebt, spricht Alchild Bechil, ein arabischer Alchemist aus dem 12. Jahrhundert, in einem auf der kaiserlichen Bibliothek in Paris aufbewahrten Manuscripte von einem künstlichen Karfunkel, welchen er durch Destillation von Harn mit Kohle, Kalk und Thon erhalten habe. Möglich, dass dieser Karfunkel Phosphor war.

führlichsten Notizen treffen wir in Johann Kunkel's (geb. 1630, gest. 1702) *Collegium physico-chymicum experimentale* (nach seinem Tode 1716 veröffentlicht); diesem Chemiker gelang es, den sogenannten Balduin's Phosphor — wasserfreies Calciumnitrat — nachzumachen. Kurze Zeit darauf habe er eine Reise von Wittenberg nach Hamburg machen müssen und ein Stück von jenem Präparate mitgenommen; in Hamburg habe er erfahren, dass ein gewisser Brand (oder Brandt), ein früherer Kaufmann, vor kurzem eine Substanz entdeckt habe, welche im Dunkeln ununterbrochen leuchtete. Er habe darauf Brand aufgesucht, auch den neuen Phosphor gesehen, aber die Zubereitungsweise desselben nicht erfahren können. Später verkaufte Brand sein Geheimniss an Krafft in Dresden für die Summe von 200 Thalern, unter der Bedingung, es nicht an Kunkel mitzutheilen. Kunkel sei nach Wittenberg zurückgekehrt und habe sich mit Eifer auf die Bereitung des Phosphors geworfen, die ihm auch geglückt, da ihm der Umstand nicht unbekannt geblieben, dass Brand zur Phosphorbereitung Harn anwende. Von nun an datiren die ersten Nachrichten über den Phosphor. Ein Freund Kunkel's, der Professor G. K. Kirchmaier (der Oheim Bötticher's des Porcellanerfinders), beschrieb den neuen Körper in einer 1626 publicirten Abhandlung: *Noctiluca constans et per vices fulgurans, diutissime quaesita, nunc reperta*, und Kunkel selbst veröffentlichte im Jahre 1678 eine „öffentliche Zuschrift von dem *Phosphoro mirabili* und dessen leuchtenden Wunder-Pilulen etc., Leipzig.“ — Nach der Angabe von Leibnitz (in einem Aufsatze über die Geschichte der Phosphorentdeckung in der „*Miscellanea Berolinensia*“ aus dem Jahre 1710) habe Brand den Phosphor entdeckt, als er nach den Anweisungen Anderer aus Harn eine Tinktur habe darstellen wollen, die Silber zu Gold „zeitige“; die Bereitung des Präparates habe Brand an Kunkel mitgetheilt; letzterem sei aber das Verfahren nach seiner Rückkehr nach Wittenberg nicht sogleich geglückt und als es ihm endlich gelungen, habe er sich für den Phosphorentdecker ausgegeben.

Der Phosphor galt für eine der kostbarsten und merkwürdigsten Substanzen, so z. B. zeigte Krafft den Phosphor 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg zu Berlin und im Jahre 1677 Karl II. von England zu London. Bei dieser Gelegenheit lernte Boyle den Phosphor kennen, ohne über dessen Darstellungsweise etwas anderes zu erfahren, als dass er aus Absonderungen des menschlichen Körpers dargestellt werde. Boyle versichert — und bei dem streng wissenschaftlichen Streben, welches alle Arbeiten dieses grossen Forschers charakterisirt, dürfen wir der Versicherung Glauben schenken — dass er hierauf selbstständig die Bereitung des Phosphors aus Harn gefunden habe. Er schilderte die Eigenschaften der neuen Substanz in der Schrift *The Aërical Noctiluca* etc. 1680. Die von ihm und Kunkel befolgte

Bereitungsweise bestand in der Destillation zur Trockniss verdampftem und mit Sand gemengtem Harn. Nach einem ähnlichen Verfahren arbeitete der Deutsche Hankwitz in London, welcher nach der Angabe von Juncker (1730) die Unze Phosphor in England mit $10^1/_2$, in Holland mit 16 Dukaten verkaufte. Einen ergiebigeren Weg, als den oben genannten, lehrte zuerst Marggraf 1743, welcher den Zusatz von Chlorblei und Kohle zu dem abgedampften Harne empfahl.

Die weiteren Verbesserungen in der Bereitung des Phosphors, welche als die Vorläufer der fabrikmässigen Darstellung dieses Körpers zu betrachten sind, knüpfen sich an die Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen durch den schwedischen Chemiker Gahn (1769) (nach Anderen durch Scheele im Jahre 1771), nachdem bereits Robert Boyle nachgewiesen hatte, dass durch Verbrennen des Phosphors eine Säure sich bilde, die Marggraf als eine eigenthümliche hingestellt und zugleich durch das Experiment bewiesen hatte, dass sie, mit einem brennbaren Stoffe geglüht, Phosphor entwickele. Auf die Entdeckung von Gahn hin gründete Scheele seine Methode der Phosphorgewinnung, die der heute noch üblichen zu Grunde liegt. Man hat deshalb wol alle Ursache, Scheele für den Urheber der Phosphorfabrikation zu halten. Nach seinem Verfahren werden calcinirte Knochen in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung wird durch Schwefelsäure der Kalk entfernt, die vom Gyps getrennte Flüssigkeit wird verdunstet, der Rückstand mit Kohlenpulver gemengt und das Gemenge in einer steinernen Retorte der Destillation unterworfen. Nicolas und Pelletier[1]) änderten die Vorschrift in der vortheilhaften Weise ab, dass sie die gebrannten Knochen mit Schwefelsäure behandelten. Wöhler[2]) empfahl später ein anderes Verfahren, nämlich Knochenkohlenpulver mit Quarzsand und Kohlenpulver zu mischen und die Mischung in irdenen Cylindern einer hohen Temperatur auszusetzen. Dieses Verfahren würde, wie H. Fleck bemerkt, die übrigen Methoden verdrängt haben, wenn nicht der Aufwand an Brennstoff und Thoncylindern ein zu hoher und die Ausbeute von Phosphor eine mit der Theorie nicht im Einklang stehende wäre; die Ausführung der an sich richtigen Idee scheitert an dem hohen Schmelzpunkte der Silicate und lässt eine vollständige Zersetzung des Calciumphosphates durch Kieselerde und Kohle, selbst wenn flussbefördernde Substanzen hinzugesetzt werden, immer noch in Frage gestellt.

Von den in neuerer Zeit vorgeschlagenen Methoden der Phosphorfabrikation aus Bleisulphat (Donovan), Calciumphosphat und Salzsäure in zweierlei Modifikationen (eines Theils nach H. Fleck, andern Theils nach Cari-Montrand) u. s. w. wird weiter unten die Rede sein.

1) Gazette salutaire de Bouillon, 1775.
2) Poggendorf's Annal. XVII p. 178.

Der bekannte nette Löthrohrversuch, nach welchem eine auf der Kohle geschmolzene, stark erhitzte Phosphorsalzperle durch Zusatz von metallischem Zink ihren Phosphor verliert, liesse sich vielleicht auf die Praxis übertragen [1]).

§. 270.

Die Darstellung des Phosphors.

Wenn man von einigen fruchtlos gebliebenen Versuchen absieht, den Apatit, gewisse Varietäten des Staffelits (von der Lahn) und des Phosphorits [2]), die in ihrer reinsten Form bis zu 18,6 Proc. Phosphor enthalten, das phosphorsaure Eisenoxyd (letzteres nach den Vorschlägen von Minary und Soudry durch Destillation mit ausgeglühtem Kokspulver) und den Sombrerit [3]) zur Phosphorfabrikation zu verwenden, so bilden die Knochen gegenwärtig das alleinige Material, aus denen der Fabrikant mit Vortheil den Phosphor gewinnt.

Die Knochen bestehen in 100 Theilen aus

leimgebendem Gewebe	33
Calciumtriphosphat	57
Calciumcarbonat	8
Calciumfluorid	1
Magnesiumphosphat	1
	100

und enthalten in dem Zustande, wie sie der Fabrikant verwendet,

im trocknen, aber ungebranntem Zustande	11—12	Proc. Phosphor,
als Knochenkohle	16—18	„ „
als weissgebrannte Knochen	20—25,5	„ „

Die weissgebrannten Knochen (Knochenasche) bestehen in 100 Th. (nach zwei Analysen) aus:

	I.	II.
Calciumtriphosphat	83,07	84,39
Calciumcarbonat	10,07	9,42
Calciumfluorid	3,88	4,05
Magnesiumphosphat	2,98	2,15

1) Jahresbericht 1855 p. 66.

2) So z. B. der Amberger Phosphorit; vergl. Jahresbericht 1860 p. 192.

3) Der Sombrerit, ein Mineral, das sich in Menge auf den Antillen, namentlich auf der Insel Sombrero findet, besteht wesentlich aus Calciumphosphat und Calciumcarbonat und wird gegenwärtig behufs der Fabrikation von künstlichem Dünger in grosser Menge nach Europa gebracht. Nach Fr. Sandberger ist der Sombrerit (Sombrerophosphat) Korallenkalk, welcher durch die durchsickernden löslichen Salze des ihm aufgelagerten Guanos vollständig und mit Erhaltung des Petrefakten in Phosphorit umgesetzt worden. Der Navassit oder Navassaguano, der seit Kurzem aus Nordamerika nach Europa kommt, ist ähnlichen Ursprungs und enthält 30 Proc. Phosphorsäure.

Nach dem gegenwärtig üblichen Verfahren (von Nicolas und Pelletier) werden die Knochen in weissgebranntem Zustande mit Schwefelsäure zersetzt:

a) Knochenasche $PO_5, 3\,CaO = 155$	geben	Sauren phosphorsauren Kalk $CaO, PO_5, 2\,HO = 117$
Schwefelsäure $2\,SO_3, HO = 106$[1]		Gyps $2\,CaO, SO_3 = 136$
		Wasser $= 8$
261		261

und der saure phosphorsaure Kalk mit Kohle gemengt in geeigneten Gefässen erwärmt, wobei $^2/_3$ des in dem Kalkphosphate enthaltenen Phosphors (im günstigsten Falle) erhalten werden, $^1/_3$ in dem Rückstande verbleibt:

b) Saurer phosphorsaurer Kalk $3\,(CaO, PO_5, HO) = 351$	geben	Phosphor $2\,P = 62$
Kohle $10\,C = 60$		Kalkphosphat, basisches $PO_5, 3\,CaO = 155$
		Kohlenoxyd $10\,CO = 140$
		Wasser $6\,HO = 54$
411		411

Dort, wo die Phosphorfabrikation als selbstständiger Industriezweig auftritt, giebt man fast überall die leimgebende Substanz der Knochen (fast $^1/_3$ des Knochengewichts betragend) verloren; wird dagegen die Gewinnung des Phosphors neben der Fabrikation von Knochenleim, Salmiak und Blutlaugensalz betrieben, so werden die (nicht gebrannten) Knochen nach ihrer Entfettung mittelst Salzsäure ausgezogen, die zurückbleibende organische Knochensubstanz wird zur Fabrikation von Knochenleim verwendet, dagegen der in der Salzsäure gelöste phosphorsaure Kalk mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und zur Phosphordarstellung verwendet. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird auf Salmiak verarbeitet. Steht nicht die zur Fällung von allem phosphorsaurem Kalk erforderliche Lösung von phosphorsaurem Kalk zur Verfügung, so lässt sich die Fällung mit Kalkmilch vollenden. Der Vorschlag, die salzsaure Lösung des phosphorsauren Kalks mit Kalkmilch zu fällen und dann die erhaltene Chlorcalciumlösung durch kohlensaures Ammoniak in Salmiak umzuwandeln, ist gleichfalls beachtenswerth, doch wird er selten ausgeführt; mit ihm ist der Uebelstand verknüpft, dass mit dem phosphorsauren Kalk viel ätzender und kohlensaurer Kalk mit niederfällt, durch deren spätere Neutralisation der Verbrauch an Schwefelsäure ausserordentlich gesteigert wird.

Das gewöhnliche Verfahren der Phosphorfabrikation, nach welchem weissgebrannte Knochen verarbeitet werden, zerfällt in folgende vier Operationen:

1) Das technische Aequivalent der englischen Schwefelsäure = 53.

I. in das Brennen der Knochen und Zerkleinern der Knochenerde,
II. in das Zersetzen der Knochenerde durch Schwefelsäure und Eindampfen des sauren phosphorsauren Kalks mit Kohle,
III. in das Destilliren des Phosphors,
IV. in die Raffination und Aufbewahrung des Phosphors.

§. 271.

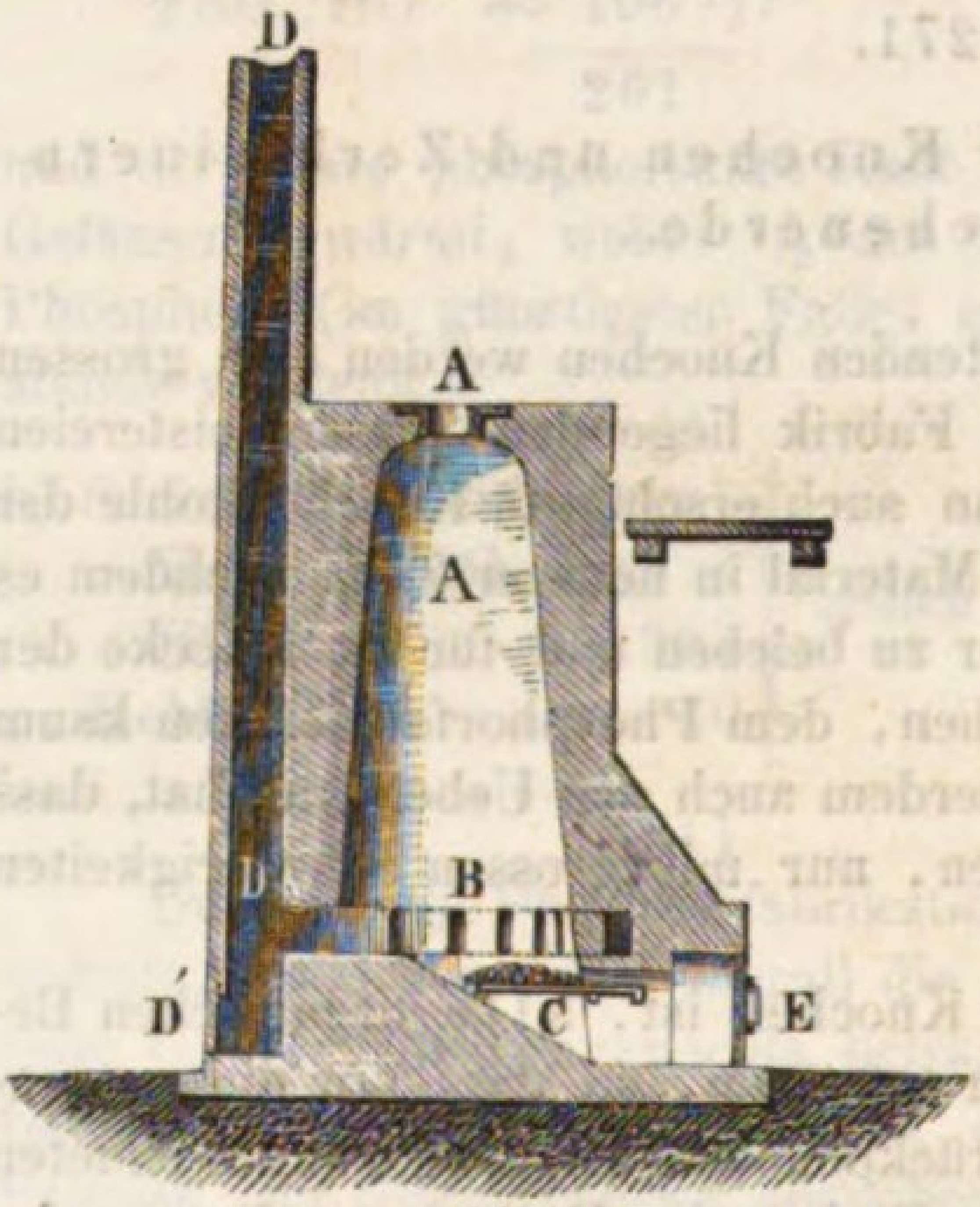
1. Das Weissbrennen der Knochen und Zerkleinern der Knochenerde.

Die auf Phosphor zu verarbeitenden Knochen werden zum grossen Theile von den in der Nähe der Fabrik liegenden Wasenmeistereien geliefert. Zuweilen verwendet man auch erschöpfte Knochenkohle der Zuckerraffinerien, obgleich dieses Material in neuerer Zeit, nachdem es gelungen, die Knochenkohle wieder zu beleben und für die Zwecke der Zuckerfabrikation tauglich zu machen, dem Phosphorfabrikanten kaum noch zur Verfügung steht, das ausserdem auch den Uebelstand hat, dass es, seiner feinen Zertheilung wegen, nur mit grossen Schwierigkeiten weiss gebrannt werden kann.

Der Zweck des Brennens der Knochen ist, alle organischen Bestandtheile derselben vollständig zu zerstören, so dass nur die anorganischen, die Aschenbestandtheile zurückbleiben. Die hierzu angewendeten Oefen haben gewöhnlich die Beschaffenheit der Kalköfen und zwar der mit ununterbrochenem Gange; der Ofen ist an der Sohle 0,75 bis 1,0 Meter, an der Mündung 1,18 bis 1,5 Meter breit und 3,5 bis 4 Meter hoch. Auf die Sohle des Ofens kommt eine Lage Holz, darauf die Knochen, man entzündet das Holz und unterhält durch Aufschütten von frischen Knochen das Feuer. Die weissgebrannten Knochen werden durch eine von der Ofensohle ausgehende Oeffnung gezogen, während mit dem Auffüllen frischer Knochen fortgefahren wird. Ueber der Gicht des Ofens ist ein kegelförmiger Aufsatz von starkem Eisenblech angebracht, welcher die während des Brennens sich entwickelnden höchst übelriechenden Gase in einen gut ziehenden Schornstein leitet. Noch besser ist es, die Gase möglichst vollständig zu verbrennen, wodurch zugleich an Brennmaterial gespart wird. Der von Payen empfohlene Ofen, welcher nicht nur alle Gase verbrennt und dadurch den übeln Geruch unmöglich macht, sondern auch die Operation selbst wohlfeiler herzustellen gestattet, ist Fig. 145 im Durchschnitt abgebildet. Dieser Ofen ist ein stehender cylindrischer Schachtofen, bei der Gichtöffnung *A'* verengert und dort mit einem eisernen Deckel verschliessbar; der untere Theil des Ofens steht mit dem Schornstein *D* mittelst eines Kanals und der Oeffnungen *B* in Verbindung; die beweglichen Roststäbe *C* liegen auf zwei Querstangen. Bei Beginn der Arbeit werden die Roststäbe

durch die Thüre E an ihren Platz gebracht, der Rost wird mit trockenem Holz beschickt und letzteres angezündet. Sowie das Feuer gehörig brennt, schliesst man die Thüre E und sucht durch im Schornstein bei D' angezündete Hobelspäne einen starken Zug herzustellen, in dessen Folge die Luft aus dem Schacht A angesaugt wird. Sobald die Oeffnung D' wieder geschlossen ist, gehen die Verbrennungsgase durch die Oeffnungen B in den Kanal und von da in den Schornstein. Nachdem der Schacht hinlänglich angeheizt ist, beschickt man den Ofen durch A' mit Knochen; ist der Schacht angefüllt, so schliesst man für kurze Zeit A', entfernt die Querstäbe unter dem Roste, wodurch die gebrannten Knochen nach C fallen und durch E abgezogen werden, worauf die Thür wieder geschlossen und A' wieder geöffnet wird, um von Neuem Knochen aufzugeben. Das Knochenbrennen geht mithin in diesem Ofen continuirlich vor sich und wenn der Schacht so weit vorgeheizt wurde, um die zuerst eingetragenen Knochen zu entzünden, so genügt die organische Substanz der Knochen, um das Brennen derselben zu unterhalten. Die Anwendung dieses Ofens hat jedoch gezeigt, dass durch die nach unten gehende Flamme, sowie durch die von oben einströmende kalte Luft die frischen, oben aufgegebenen Knochen zu schwierig entzündet werden können, als dass in der That ein ununterbrochener Betrieb herzustellen ist.

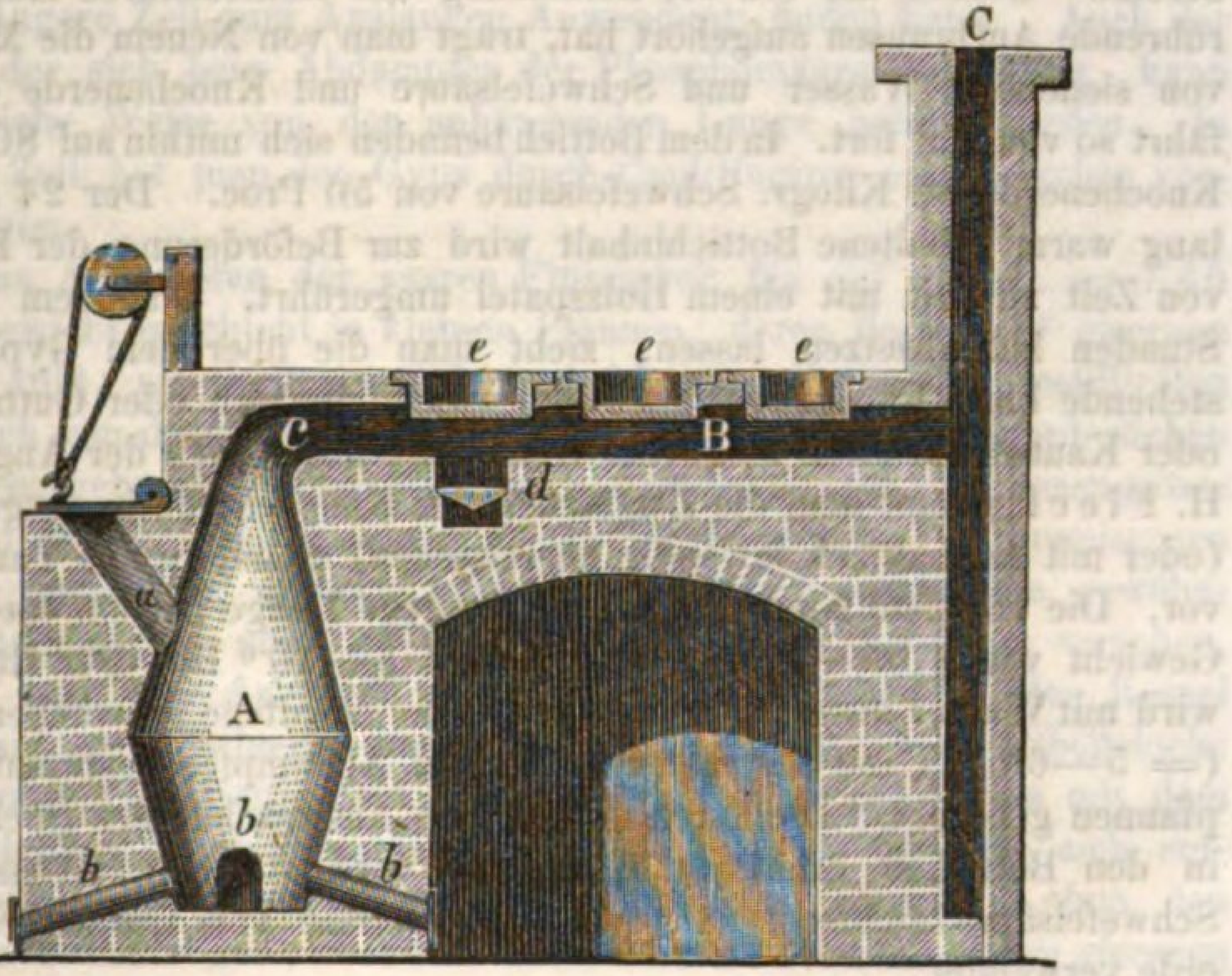
Fig. 145.



Diesem Uebelstande scheint in einer von H. Fleck empfohlenen Ofenconstruktion (Fig. 146) vorgebeugt zu sein. Der cylindrische, nach unten und oben sich verjüngende Schacht A steht durch den Fuchs c und den Zug B, als Feuerungsraum einer Pfannenfeuerung, mit dem Schornstein C in Verbindung; die durch den Fuchs entweichenden übelriechenden Gase aus dem Knochenbrennofen werden, indem sie über die Rostfeuerung d gehen, vollständig verbrannt. Die Beschickung des Schachtes mit Knochen geht durch die mit einer Blechklappe verschliessbare Oeffnung a vor sich, nachdem um die drei Oeffnungen b, b, b an der Ofensohle ein Holzrost angezündet worden ist. Durch die Oeffnungen $b\,b$ werden die gebrannten Knochen gezogen; ausserdem sind diese Kanäle Zugöffnungen, die mittelst Schieber je nach dem Bedürfnisse

geöffnet oder verschlossen werden können. In den über *B* befindlichen Pfannen *e, e, e* werden die in der Fabrik vorkommenden Laugen verdampft.

Fig. 146.



100 Kilogr. frische Knochen liefern 50—55 Kilogr. weissgebrannte Knochen, die durch Walz- oder Pochwerke zertheilt und am vortheilhaftesten in ein grobes Pulver, dessen Korn Linsengrösse besitzt, verwandelt werden.

§. 272.

II. Zersetzen der Knochenerde durch Schwefelsäure und Eindampfen des sauren phosphorsauren Kalks mit Kohle.

Die zerkleinerten weissgebrannten Knochen werden durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. 100 Kilogr. Knochenmehl (mit ungefähr 80 Kilogr. Kalkphosphat) brauchen zu ihrer Zersetzung

106,73 Kilogr.	Schwefelsäure von	1,52 spec. Gew.	oder 50° B.	oder 104° Tw.
85,68 „	„ „	1,70 „	„ 60° „	„ 140° „
73,63 „	„ „	1,83 „	„ 65° „	„ 168° „

Nach der Angabe von Payen nimmt man auf 100 Kilogr. Knochenerde 100 Th. Schwefelsäure von 50 Proc. oder 15,2 spec. Gewicht.

Die Zersetzung des Knochenmehls durch Schwefelsäure geschieht (nach Payen) in mit Blei ausgefütterten Bottichen, in welche man zunächst ein Gemenge von 1 Hektoliter siedendem Wasser und 20 Kilogr. Schwefelsäure von 50 Proc. bringt und hierauf 20 Kilogr. Knochenmehl zusetzt. Sobald das von der Zersetzung des kohlensauren Kalks herrührende Aufbrausen aufgehört hat, trägt man von Neuem die Mischung von siedendem Wasser und Schwefelsäure und Knochenerde ein und fährt so vier Mal fort. In dem Bottich befinden sich mithin auf 80 Kilogr. Knochenerde 80 Kilogr. Schwefelsäure von 50 Proc. Der 24 Stunden lang warm erhaltene Bottichinhalt wird zur Beförderung der Reaktion von Zeit zu Zeit mit einem Holzspatel umgerührt. Nachdem man 10 Stunden hat absetzen lassen, zieht man die über dem Gypsabsatze stehende klare Flüssigkeit mit Hülfe von Bleihebern oder Guttapercha- oder Kautschukröhren möglichst vollständig ab. Nach der Angabe von H. Fleck nimmt man die Zersetzung der Knochenerde in ausgepichten (oder mit Asphaltlack inwendig überzogenen) Ständern aus Tannenholz vor. Die von dem Niederschlage abgezogene Lauge hat ein specifisches Gewicht von 1,05—1,07, entsprechend 8—10° B. Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt und die hierbei erhaltene schwächere Lauge (= 5—6° B.) mit der ersten in die zum Abdampfen bestimmten Bleipfannen gebracht. Die durch nochmaliges Auswaschen des Rückstandes in den Bottichen erhaltene Flüssigkeit wird statt des Wassers mit Schwefelsäure gemischt und zum Aufschliessen von frischer Knochenerde verwendet.

Der dreimal ausgelaugte Gyps wird noch ausgewaschen; zu dem Ende bringt man ihn in einen Auswaschbottich, wo er durch eine mit Hanfleinwand bedeckte Schicht Stroh von dem durchlöcherten falschen Boden getrennt und mit Wasser ausgewaschen wird, bis fast reines Wasser abläuft. Auch diese Flüssigkeit wird, mit Schwefelsäure gemengt, zum Zersetzen von frischem Knochenmehl benutzt. In der grossen Phosphorfabrik von Gebrüder Coignet[1]) in der Vorstadt Guillotière zu Lyon sind die Auswaschgefässe terrassenförmig aufgestellt, ähnlich den Auslaugebottichen der Sodafabriken. Nach dem Vorschlage von Gentele[2]) kann man das Auslaugen des Gypsniederschlages abkürzen und zugleich stärkere Laugen erhalten, wenn man den Bodensatz, anstatt ihn mit Wasser aufzurühren, in mit Blei ausgefütterte Bottiche bringt, in welchen sich ein durchlöcherter Senkboden aus Blei befindet; auf den Bleiboden kommt eine Schicht grober

1) Die Fabrik von Gebr. Coignet in Lyon hat 8 Destilliröfen und 108 Retorten, von denen eine jede eine Capacität von 50—60 Liter besitzt. Die Gesammtproduktion an Phosphor beläuft sich jährlich auf 36,000 Kilogr. (= 720 Ctr.).

2) Jahresbericht 1857 p. 112.

Quarzstücke, dann eine Schicht grober Quarzsand, auf diese eine Schicht feiner Sand und auf letztere endlich der Gypsbrei. Die adhärirende Lauge tropft nun ab und durch eine verhältnissmässig kleine Wassermenge kann dem Gyps durch Verdrängung alle Lauge entzogen werden. Der ausgelaugte Gyps lässt sich leicht vom Sand trennen, so dass der Sand längere Zeit zum Auslaugen Anwendung finden kann. Auch der Gyps, der sich beim Abdampfen der Phosphorsäure abscheidet, kann auf gleiche Weise von der anhängenden Lauge befreit werden. In neuerer Zeit hat man den Gyps durch Centrifugiren auszuwaschen vorgeschlagen.

Das Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis auf 45° B. = 1,45 spec. Gewicht geschieht in kleinen Pfannen, deren Boden auf eisernen Platten ruht; sie werden von dem abziehenden Feuer der Destilliröfen oder auch von dem Knochenbrennofen geheizt. Die zur erforderlichen Consistenz gebrachte Lauge wird mit Holzkohlenpulver von Linsengrösse gemischt (auf 100 Th. Lauge 20—25 Th. Kohle) und in gusseisernen Kesseln über Feuer eingetrocknet. Diese Kessel werden wie gewöhnlich eingemauert, aber zweckmässig mit einem Gewölbe versehen, welches vorn eine Arbeitsöffnung hat, durch welche man den Kessel beschicken und entleeren kann; an der hinteren, dem Arbeitsloche entgegengesetzten Seite steht das Gewölbe durch einen Fuchs mit dem Schornstein der Kesselfeuerung in Verbindung, so dass die sich entwickelnden schwefelsauren und schwefligsauren Dämpfe, ohne den Arbeiter zu belästigen, abziehen. Durch Umrühren mit einem eisernen Rührspatel wird das Festbrennen der Masse auf dem Kesselboden verhütet. Das Austrocknen wird so weit fortgesetzt, bis sich die Masse, ohne zu stäuben, durch ein Sieb schlagen lässt. — Vor etwa 30 Jahren, als der Verbrauch des Phosphors noch ein verhältnissmässig geringer war, dampfte man das Gemisch der Lauge mit dem Kohlenpulver in einem kupfernen Kessel bis zur Trockne, dessen Boden aussen mit Thon beschlagen war.

Die zur Trockne gebrachte Masse besteht aus saurem Calciumphosphat, Kohle und Wasser (von letzterem 5—6 Proc.). Bei Beginn der Einführung der Phosphorfabrikation war man der Meinung, die Phosphorsäure befände sich darin im reinen Zustande und habe all' ihren Kalk an die Schwefelsäure abgegeben. Später fanden Fourcroy und Vauquelin, dass aus dem Calciumtriphosphat, wie dasselbe in der Knochenasche sich findet, nur saures Calciumphosphat (PO_5, CaO, 2 HO) geworden sei, sie wurden deshalb zu dem Vorschlage veranlasst, eine grössere Menge Schwefelsäure anzuwenden, um, wie sie meinten, dem Calciumphosphat mehr Kalk zu entziehen. Diese Ansicht wurde von Javal widerlegt, welcher nachwies, dass die reine Phosphorsäure mit Kohle gemengt wenig oder keinen Phosphor gebe, da sie sich schon bei einer Temperatur verflüchtigt, die niedriger ist als die zu ihrer Zersetzung

erforderliche, und somit der reducirenden Einwirkung der Kohle sich entzieht. Die Gegenwart des Wassers in dem Gemenge ist die Ursache, dass während der Destillation ausser Kohlenoxyd auch Kohlenwasserstoff und Phosphorwasserstoff auftreten.

§. 273.

III. Die Destillation des Phosphors.

Das Erhitzen des Gemenges des sauren Calciumphosphates mit Kohle behufs der Destillation des Phosphors geschieht in Retorten aus feuerfestem Thon, die grosse Aehnlichkeit mit den zum Brennen der Nordhäuser Schwefelsäure dienenden haben; sie sind nämlich ziemlich regelmässig durch Töpferarbeit von feuerfestem Thon aufgedrehte Flaschen, deren Hals etwas seitwärts gebogen ist. Die zum Erhitzen dieser Retorten, von denen eine jede eine Länge von 54 Centim. und einen innern Durchmesser von ungefähr 12 Centim. am Bauche hat, dienenden Oefen sind Galeerenöfen, ähnlich den in den Vitriolbrennereien und Salpetersäurefabriken. Ein solcher Ofen enthält 24 Retorten, nämlich 12 auf jeder Seite. Der untere hintere Theil der Retorten liegt auf der einen Seite des Feuerraumes auf; der vordere Theil oder ihr Hals geht an der entgegengesetzten Seite durch eine Oeffnung heraus, welche nur lose vermauert wird. Durch diese Oeffnung bringt man überhaupt die Retorte in gehöriger Lage in den Ofen und auch aus ihm heraus. Zwischen je zwei Retorten bleibt ein freier Raum von 12—15 Centim., damit die Flamme zwischen denselben hindurch gehen kann.

Die Vorlagen, deren man sich in Deutschland bedient, bestehen aus zwei Theilen, sie sind von gewöhnlichem Töpferthon angefertigt und mit Bleiglasur versehen; der eine Theil derselben ist ein oben offenes cylindrisches Gefäss, der andere Theil ragt in den ersteren einige Zoll hinab und liegt durch einen deckelartigen Vorsprung auf ihm auf; oben endigt es sich in eine Oeffnung, welche einen kurzen Hals bildet. Zwischen diesem Halse und dem Rande, welcher in das untere Gefäss taucht, ist eine Röhre eingesetzt, die mit diesem Theil ein Stück ausmacht; sie hat eine Länge von 15—18 Centim. und am hervorragenden Ende einen so grossen Durchmesser, dass sie den Retortenhals bequem aufnehmen kann; innerhalb des Gefässes springt diese Röhre etwa 10 Centim. vor, so dass sie durch Wasser gesperrt werden kann und in demselben eintaucht, wenn der andere Theil der Vorlage damit gefüllt ist. Nachdem die Retorten der Reihe nach in den Ofen so gesetzt worden sind, dass eine um die andere ihren Hals nach derselben Seite richtet, so werden die Vorlagen zusammengepasst; hierauf setzt man eine Bank vor jede Seite des Ofens, welche die erforderliche Höhe hat. Zuletzt werden die Vorlagen auf der Bank so

angerückt, dass der Hals einer jeden Retorte 10 Centim. in das Rohr einer Vorlage passt.

Die Retorten werden mit der zu destillirenden Masse so weit angefüllt, dass bei der Lage derselben im Ofen nichts durch den Hals herausrollen kann; sie erhalten dann ihre gehörige Stellung, die Nischen werden hierauf mit Ziegeln zugesetzt, mit Lehm bestrichen und, während der Ofen langsam durch ein schwaches Feuer angewärmt wird, legt man die Vorlagen mit Wasser angefüllt an. In jede Vorlage wird ein kleiner Blechlöffel eingesetzt, an einem Draht befestigt, welcher dem Löffel als Stiel dient. Nach 6—8 Stunden allmälig verstärkter Feuerung hat sich das in der Masse noch befindliche Wasser zum Theil verflüchtigt zum Theil mit der Kohle zu Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas umgesetzt, ausserdem entweicht schweflige Säure; nach dieser Zeit wechselt die Natur der Gase und es erscheinen brennbare Gase, die sich von selbst entzünden; diese Gase bestehen aus Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoffgas, vielleicht auch zum Theil aus mit Phosphordampf gesättigtem Kohlenoxydgas. Anfänglich brennen sie mit hellleuchtender weisser Flamme, später mit bläulichgrünem Schein. In diesem Stadium verkittet man die Fugen zwischen Vorlagen und Retorten mit magerem Lehm, so dass nur eine kleine Oeffnung bleibt, welche zum Entweichen von Gasen dient und die man mittelst eines Drahtes offen zu erhalten sucht. Damit die sich entwickelnden Gase, welche die Gesundheit der Arbeiter beeinträchtigen, möglichst schnell entfernt werden, sind die Vorlagen der ganzen Ofenlänge nach mit nach oben aufzuschlagenden dachartigen Bretterverschlägen versehen, aus deren Mitte ein Rauchfang aus Holz die Gase durch das Dach nach aussen führt. Die Destillation des Phosphors beginnt, sobald an der offen gehaltenen Fuge am Retortenhalse etwas rothe Masse (amorpher Phosphor oder Phosphoroxyd) sich ansetzt, wodurch die Fuge verengt oder verstopft wird, in deren Folge in der Vorlage Blasen wahrzunehmen sind, die sich von selbst entzünden. Sobald aus der Fuge die entzündlichen Gase austreten, setzt man in die Vorlage die oben erwähnten Blechlöffel so ein, dass der in der Röhre der Vorlage sich verdichtende Phosphor in die Löffel tropft. Den Gang der Destillation beurtheilt man am besten an der Quantität von Phosphor, die in einem gewissen Zeitraum in die Löffel tropft; man hebt letztere von Zeit zu Zeit so weit empor, dass man ihren Inhalt sieht, und leert denselben unter dem Wasserspiegel aus, so dass man den noch ferner übergehenden Phosphor immer wieder besonders erhält und folglich im Stande ist, die übergegangene Menge zu beurtheilen.

Die Gasentwickelung an der offen erhaltenen Fuge und die Quantität des übergegangenen Phosphors geben den Gradmesser für den Gang der Destillation und zwar für jede einzelne Retorte. Die Entwickelung brennbarer Gase hört, nachdem sie einmal begonnen hat, während der Dauer der Operation keinen Augenblick mehr auf; wenn

man die besprochene Fuge offen erhält, oder wenn man anstatt der Vorlagen Töpfe anwendet, die mit einem durchbohrten Knopfe zum Ausströmenlassen der Gase versehen sind, so ist ununterbrochen ein blaues Flämmchen wahrzunehmen. Während der Dauer der Destillation erhält man das Wasser in den Vorlagen einigermaassen kalt. Nachdem etwa 46 Stunden fortgeheizt und endlich fast die Weissglühhitze erreicht worden ist, nimmt die Menge des übergehenden Phosphors so ab, dass das weitere Feuern sich nicht mehr lohnt. Die Vorlagen werden nun abgenommen und der darin befindliche Phosphor, welcher in Folge der Beimengung von Siliciumphosphor, Phosphorcarburet, amorphem Phosphor und andern allotropischen Modifikationen braun, roth, schwarz und weiss ist, in einen Bottich unter kaltem Wasser ausgeleert. Der Ofen wird nach dem vollständigen Erkalten aufgebrochen, die Retorten werden ausgenommen und mit Hülfe eines eisernen Spatels gereinigt, worauf man dieselben und den Ofen von Neuem beschickt. 100 Kilogr. der in die Retorte gebrachten Mischung liefern etwa 14,5 Kilogr. feuchten, rohen Phosphor, welcher nach dem Umschmelzen und Abtrocknen ungefähr 12,6 Kilogr. wiegt. Falls während des Destillirens, wie es nicht selten vorkommt, mehrere Retorten springen, wird nicht nur die Ausbeute verhältnissmässig geringer, sondern es sind auch die Heizungskosten dieser Retorten während der ganzen Destillationszeit verloren. Die Anschaffung haltbarer Retorten und eine geschickt und sorgfältig geleitete Feuerung derselben, um ihr Zerbersten zu verhüten, sind bei der Phosphorfabrikation Hauptpunkte, und es sind insbesondere diejenigen Umstände zu berücksichtigen, durch welche sich die Destillationszeit verkürzen lässt, ohne die Retorten schnell zu zerstören. Die Verbesserungen, welche in der Phosphorfabrikation noch gemacht werden können, so lange dieselbe auf der Verarbeitung von gebrannten Knochen und deren Zersetzung durch Schwefelsäure beruht, beschränken sich lediglich auf die Destillation. Die Herstellungskosten der „Masse“ betragen bei dem niedrigen Preise der Schwefelsäure und des Kalkphosphates nicht 25 Proc. vom Calculationspreise des Phosphors, dagegen betragen die Destillationskosten in Folge des grossen Brennstoffverbrauchs über 50 Proc. derselben. Die von Wöhler empfohlene Methode der Phosphordarstellung aus einem Gemenge von Knochenmehl, Kohle und Sand kann daher, selbst genügend feuerfeste Retorten und eine vollständige Zersetzung des Kalkphosphates durch die Kieselerde angenommen, nie zur vortheilhaften Phosphordarstellung im Grossen Anwendung finden [1]), denn wie viel Phosphor wird man wol mit demselben Brennstoffquantum

1) Nach dem Monit. scientif. 1868 p. 715 soll jedoch Wöhler's Methode der Phosphordarstellung (in Frankreich ist dieses Verfahren unter dem Namen „Methode von E. Aubertin u. K. Boblique“ bekannt) seit mehreren Jahren in der Phosphorfabrik von Coignet frères in Lyon Anwendung finden.

erhalten, wenn man in die Retorte eine Masse bringt, welche nur ein Dritttheil der Phosphorsäure enthält, die in der bisher angewendeten Masse enthalten ist, und ausserdem einen weiteren Zusatz, die Kieselerde, welche in der gewöhnlichen Mischung fehlt, während die neue Masse überdies zur Zersetzung eine weit höhere Temperatur, d. h. weit mehr Brennmaterial erfordert.

Mit Borsäure statt der Kieselerde würde, was den letzteren Punkt betrifft, ein besseres Resultat zu erzielen sein.

Einer der grössten Uebelstände bei dem gegenwärtig gebräuchlichen Phosphordestillirverfahren besteht darin, dass die Oefen nicht im continuirlichen Betriebe erhalten werden können, weil sie mit neuen Retorten beschickt werden müssen. Diesem Uebelstand wird aber sicher noch abgeholfen werden, man brauchte nur die Destillation des Phosphors in grösseren Retorten vorzunehmen, ungefähr so, wie sie zur Destillation des Zinks nach der auf der Vieille Montagne bei Aachen üblichen Methode (vergl. Band I p. 146) Anwendung finden, woselbst die etwa 1 Meter langen Thonröhren so lange in der Feuerung liegen bleiben, bis sie undicht werden und ohne Unterbrechung der Feuerung entleert und auch umgewechselt werden können. Da ein Thoncylinder der Art fast so viel Masse aufnehmen kann, als bisher ein Ofen aufnimmt, so müssen natürlich, wenn ein Ofen mit mehreren solchen Cylindern betrieben werden soll, alle Construktionen und Vorrichtungen entsprechend geändert, d. h. im grösseren Maassstabe angeschafft werden. Die Berechnung ergiebt, dass in diesem Falle höchstens die Hälfte des bisher angewendeten Brennstoffs verbraucht werden würde; dadurch allein würden die Herstellungskosten des Phosphors um ein Beträchtliches verringert werden können.

§. 274.

IV. Die Raffination und Aufbewahrung des Phosphors.

Der durch Destillation gewonnene rohe Phosphor ist, wie oben gesagt, ein Gemenge von reinem Phosphor mit Verbindungen desselben mit Kohle und Silicium, rothem und schwarzem Phosphor und verschiedenen anderen Unreinigkeiten. Um ihn zu reinigen, bediente man sich ehedem, als die Phosphorfabrikation noch nicht die gigantischen Dimensionen der Gegenwart angenommen hatte, des Durchpressens des geschmolzenen Phosphors durch sämischgares Leder. Nach der Beschreibung, die Payen giebt, verfuhr man dabei auf folgende Weise: Man schlug den rohen Phosphor in ein Stück mit Wasser durchnetztes ölgares Leder ein, band dies zu und legte den so erhaltenen Beutel *C* (Fig. 147) auf einen kupfernen Durchschlag, der in einem Gefäss sich befand, welches bis auf 50—60° erwärmtes Wasser enthielt. Sobald

aller Phosphor geschmolzen war, brachte man eine Holzplatte *D D* auf den Beutel und presste nun mittelst der Pressstange *E* und des Hebels *G G* den Phosphor durch das Leder hindurch.

In neuerer Zeit reinigt man in den französischen Fabriken auf andere Weise, nämlich a) durch Filtration über grob gepulverte Knochenkohle. Zu dem Ende breitet man die Kohle in dem Gefässe *A* auf dem durchlöcherten Boden 6—10 Centim. hoch und füllt das Gefäss zu $^2/_3$ mit Wasser, dessen Temperatur durch das Wasserbad *B* (Fig. 148 und 149) auf 60° erhalten wird. Der in das Gefäss *A* gebrachte rohe

Fig. 147.

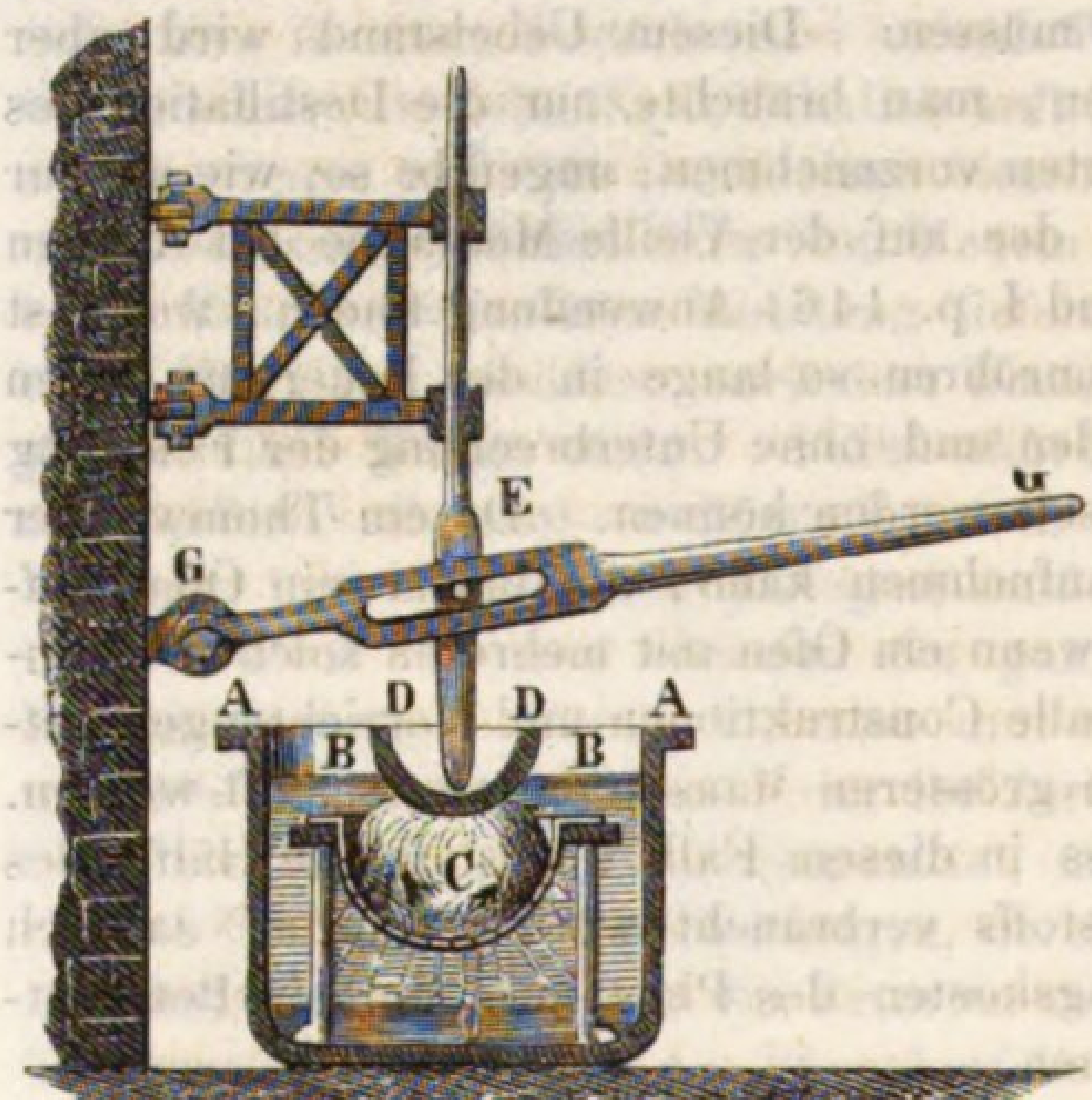


Fig. 148.

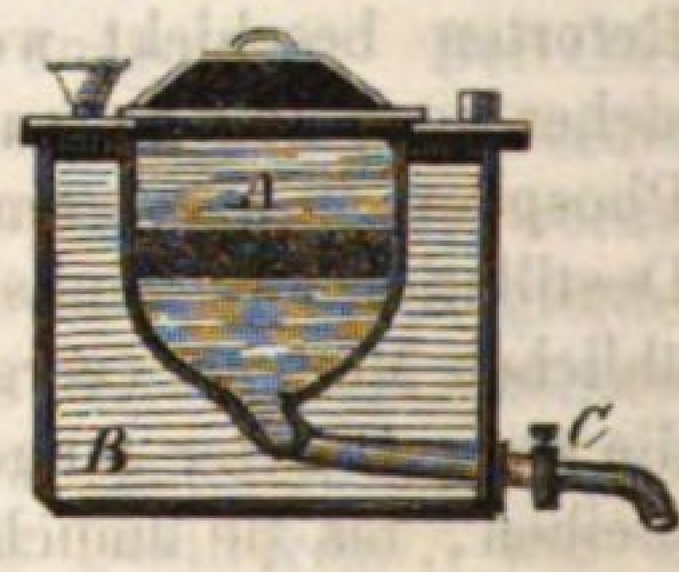
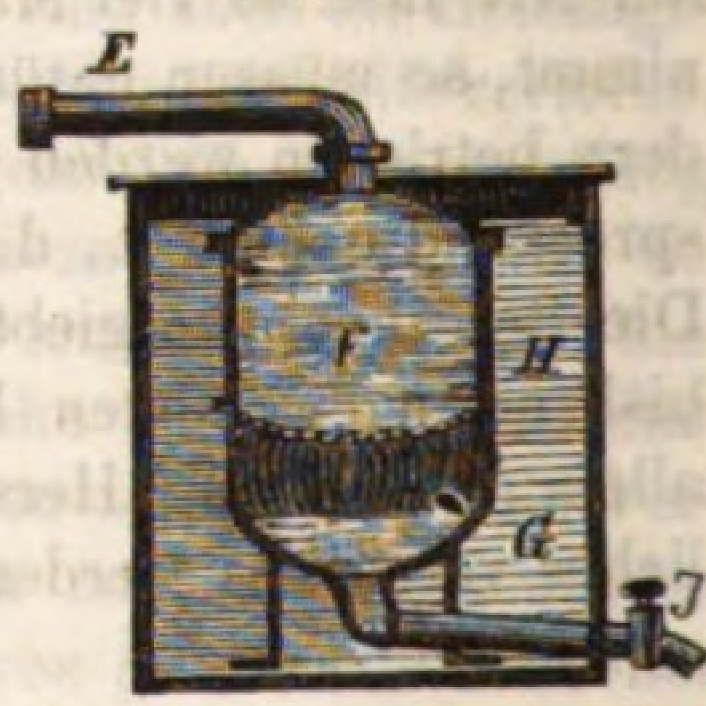


Fig. 149.



Phosphor schmilzt, filtrirt durch die Knochenkohle und fliesst durch den Hahn *C* und das Rohr *E* in das Gefäss *F*, welches mit Wasser gefüllt und durch das Wasserbad *G* erwärmt wird; bei *H* befindet sich ein mit sämischgarem Leder bedeckter durchlöcherter Boden, durch welchen der geschmolzene Phosphor mittelst Wasserdruck gepresst wird. Der gereinigte Phosphor fliesst durch den Hahn *J* ab.

Nach einem zweiten Reinigungsverfahren b) bedient man sich poröser Platten aus Chamottemasse, welche in eiserne Cylinder gesenkt und mit einer Dampfmaschine in Verbindung gesetzt sind; in den Cylindern enthaltene gespannte Wasserdämpfe pressen den geschmolzenen Phosphor durch die porösen Platten. Um das Verstopfen der Poren der Platten zu verhüten, mengt man den rohen Phosphor vorher mit Kohlenpulver. Der (noch phosphorhaltige) Kohlenrückstand wird entweder in besonderen Retorten destillirt oder dem Retorteninhalte vor der

Phosphorgewinnung beigemischt. Man soll nach dieser Methode von 100 Kilogr. Phosphor 95 Kilogr. gereinigten erhalten.

In Deutschland führt man allgemein das Reinigen des Phosphors durch Destillation desselben aus gusseisernen Retorten aus. Von diesen Retorten ist jede für sich in einem Ofen eingemauert und steht darin auf einem Dreifusse aus Schmiedeeisen. Am Halse der Retorte wird der Ofen mit losen Steinen vermauert. An derselben Stelle geschieht das Einsetzen der Retorte in den Ofen. Der Retortenhals taucht 15 bis 20 Millimeter tief in das Wasser ein, welches in einem Kübel vorgestellt wird und überläuft, sobald eine Portion Phosphor den Inhalt der Schale vermehrt.

Der zu destillirende rohe Phosphor wird in einem kupfernen Kessel unter Wasser geschmolzen und mit 12—15 Proc. seines Gewichts angefeuchteten Sandes gemengt und dann in die Retorten gefüllt, in Quantitäten von 5—6 Kilogr. oder so viel, dass, wenn er schmilzt, die Retorte nicht überläuft. Das Vermischen des Phosphors mit feuchtem Sand geschieht, damit er sich während des Einfüllens und Einsetzens der Retorten nicht entzündet. Das Heizen erfordert viele Vorsicht, zuerst muss man sehr langsam feuern, damit die noch anhängende Feuchtigkeit ausgetrieben werde, welche zum grossen Theile auch die Luft austreibt, die mit ihr entweicht. Nach einiger Zeit entwickeln sich Blasen von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, endlich kommen Phosphortropfen, die sich im Halse der Retorte von selbst entzünden. Von letzterem Zeitpunkte an muss die Feuerung stets gleich bleiben, bis kein Phosphor mehr übergeht. Die Hitze darf während der ganzen Dauer der Destillation sich nicht vermindern, weil ausserdem Luft und Sperrwasser in die Retorte treten, die zu heftigen Explosionen Veranlassung geben können. In die mit kaltem Wasser gefüllten Kübel werden kleinere Näpfe eingesenkt, die an langen eisernen Drähten befestigt und leicht zu handhaben sind und so zu sagen als Vorlagen für den übergehenden Phosphor dienen. Den Phosphor in den Bleinäpfen nimmt man öfters, mit Wasser bedeckt, hinweg und giesst ihn unter kaltem Wasser aus, so dass in dem als Vorlage dienenden Kübel sich wenig Phosphor neu ansammeln kann. Dies ist nöthig, damit im Falle einer Explosion, wobei das Gas das Wasser des Kübels umherwirft, nicht auch Phosphor umhergeschleudert wird. Solche Explosionen kommen jedoch nur bei sorgloser Beaufsichtigung des Feuers vor. Zur Verhütung derselben sind für das Umdestilliren des Phosphors nur umsichtige und zuverlässige Arbeiter zu verwenden. Die Hitze bei der Destillation darf überhaupt nicht so gross sein, weil der Phosphor bekanntlich schon bei 290° siedet; bei Ueberhitzung des Phosphordampfes könnte sich nicht mehr aller Dampf verdichten und würde daher in Blasen entweichen, von denen eine jede nach dem Austreten aus dem Wasser unter Verpuffung verbrennt. Wasserfreier roher Phosphor

giebt bei der Destillation 90 Proc. rektificirten Phosphor im günstigsten Falle.

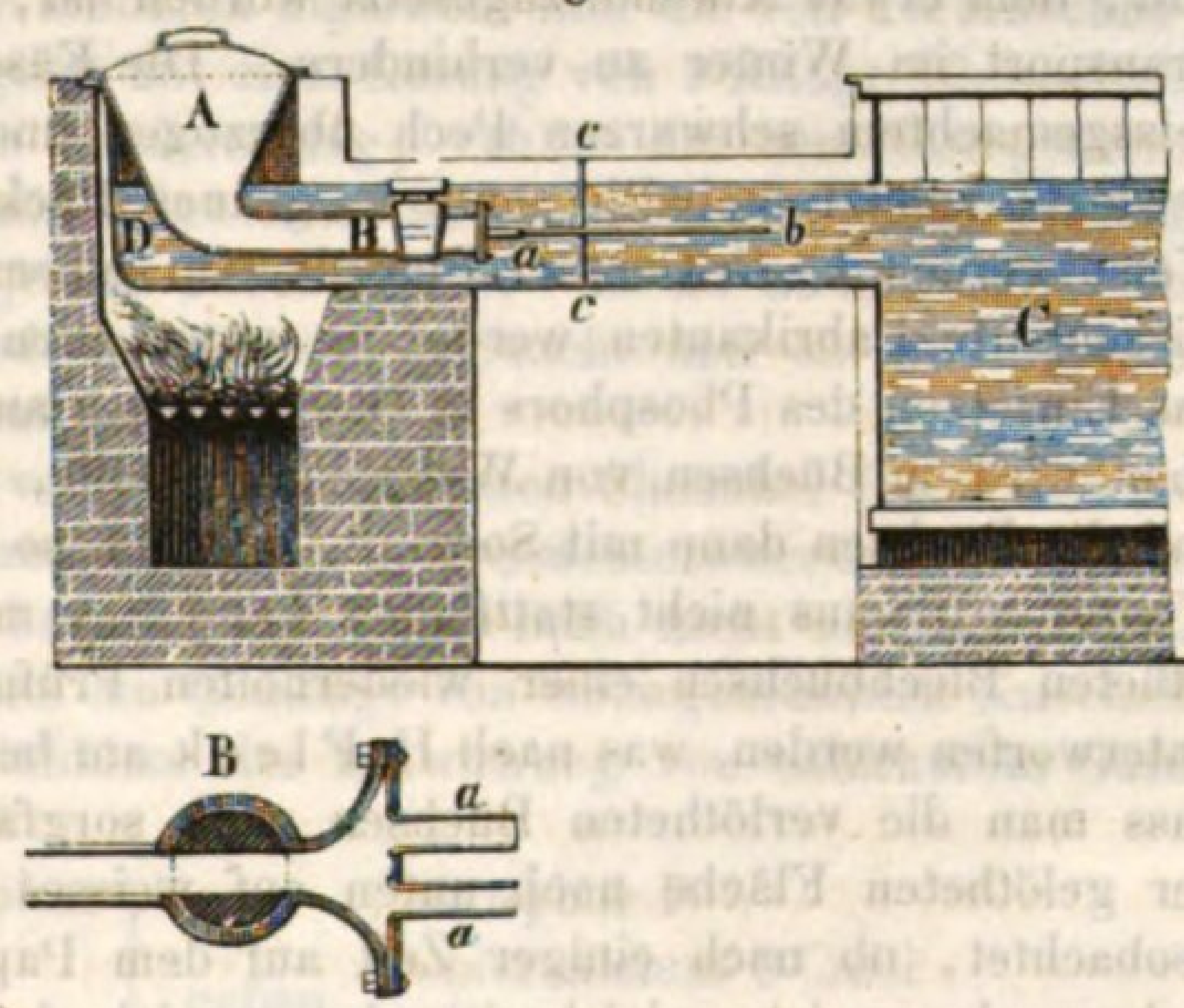
In einer Phosphorfabrik zu Paris reinigt man den Phosphor ohne Destillation auf chemischem Wege, indem man in dem Kupferkessel, dessen man sich zum Schmelzen des rohen Phosphors bedient, auf 100 Kilogr. Rohphosphor eine Mischung von 3,5 Kilogr. englischer Schwefelsäure und 3,5 Kilogr. Kaliumbichromat setzt. Es findet ein schwaches Aufschäumen statt und der unter der grünen Flüssigkeit stehende Phosphor ist fast farblos und durchscheinend geworden, so dass er nach dem Auswaschen mit Wasser sofort in Stangenform gebracht werden kann. 100 Kilogr. Rohphosphor geben nach diesem Verfahren 96 Kilogr. gereinigten Phosphor.

Es bleibt nun noch übrig, dem Phosphor eine bequeme Form zu geben, welche seit Alters her in langen dünnen Stangen besteht. Man erreicht dies, indem man ihn in Glasröhren formt. Man taucht das eine Ende der Röhre in den unter Wasser geschmolzenen Phosphor und saugt mit dem Munde langsam am anderen Ende, bis die Röhre fast ganz mit Phosphor angefüllt ist. Hierauf schliesst man die untere Oeffnung der Röhre mit dem Finger, nimmt sie heraus und taucht sie rasch in kaltes Wasser; der Phosphor erstarrt schnell und wird aus der Glasröhre mit Hülfe eines Holz- oder Glasstabes entfernt. Anstatt des Aufsaugens mit dem Munde lässt sich vortheilhaft eine Kautschukblase anwenden, wie dieselbe in der Titriranalyse zum Ansaugen der Pipetten häufige Anwendung findet. In den französischen Phosphorfabriken findet dieses Verfahren heutzutage noch allgemeine Anwendung mit der Modifikation, dass jede Glasröhre, von denen 1 oder 2 Dutzend zur Disposition des Formers stehen, oben mit einem eisernen Saugrohre versehen ist, in dessen Mitte ein Hahn sich befindet; der Arbeiter saugt durch das Saugrohr die Glasröhre voll, schliesst dann den Hahn und senkt das Rohr in kaltes Wasser; nachdem alle Röhren gefüllt sind, werden sie durch Oeffnen des Hahnes und Einführen eines Eisendrahtes geleert und hierauf von Neuem durch Ansaugen gefüllt. Ein tüchtiger Arbeiter kann täglich über 2 Centner Phosphor in Stangenform bringen.

Ein anderes Verfahren, den Phosphor zu formen, ist von Seubert im Jahre 1844 angegeben worden. Der von ihm angewendete Apparat (Fig. 150) besteht aus einem eingemauerten kupfernen Kessel, an dessen flachem Boden ein oben offener Kanal von Kupfer gelöthet ist, der in den Wasserbehälter *C* mündet. In dem Kessel befindet sich ein kupferner Trichter *A* mit horizontaler Röhre *B*, welcher zur Aufnahme des Phosphors bestimmt ist und 8—10 Kilogr. desselben fasst. Der horizontale Theil des Trichters endigt mit dem Hahn *B* und neben diesem mit einer Erweiterung, an welche eine kupferne Platte, in der zwei Glasröhren *a a* befestigt sind, angeschraubt wird. Der offene Kanal ist durch eine wasserdicht schliessende Scheidewand *c c* abgetheilt, die die Com-

munikation des Wassers in beiden Theilen des Kanals hindert und zugleich den Röhren *a b* zur Stütze dient. Der Trichter *A* wird nun mit Phosphor gefüllt und dann der Kessel *D D* so weit erwärmt, dass der Phosphor schmilzt. Da sich bis zur Scheidewand *c c* erwärmtes Wasser befindet, so wird, wenn man den Hahn *B* öffnet und wieder schliesst, anfangs etwas Phosphor durch die Röhren *a b* ausfliessen, darin aber erstarren und somit die Röhre verschliessen. Oeffnet man nun den Hahn wieder, so kann man mit Hülfe des erstarrten Theils des Phosphors, welcher aus der Röhre hervorragt, die hinter demselben sich bildende Phosphorstange abwechselnd aus der einen und der andern Röhre herausziehen, sie abschneiden und in *C*, vor der Einwirkung des Lichtes geschützt, sammeln. Nach der Angabe von Seubert soll ein geübter Arbeiter in dem beschriebenen Apparate 30 bis 40 Kilogr. Phosphor in einer Stunde in Stangenform bringen können, während H. Fleck gefunden hat, dass unter den vortheilhaftesten Bedingungen der Temperatur in sechs Stunden nicht mehr als 50 Kilogr. geformt werden konnten. Man kann den Hals der gusseisernen Retorte, aus welcher der Phosphor destillirt wird, unmittelbar in den Trichter *A* leiten und den ganzen Formapparat so in dem Mauerwerk des Ofens, in welchem sich die Retorte befindet, anbringen, dass kein besonderer Feuerraum für den kupfernen Kessel nöthig ist. Ohne Zweifel ist die Seubert'sche Formmethode die einfachste, sie ist gefahrlos, kann ununterbrochen vor sich gehen und ermöglicht jedes Kaliber der Phosphorstange, indem man die Glasröhre durch eine andere von entsprechendem Durchmesser auswechselt. Es ist nur darauf zu sehen, dass man die Stange nie zu nahe an der Glasröhre abschneidet oder abbricht, damit stets ein Stück verbleibt, um das Ausziehen aus der Röhre ausführen zu können.

Fig. 150.



Will man den Phosphor nicht in Form von Stangen, sondern in Körnerform bringen, so bringt man auf kaltes Wasser, das in einem Bottich sich befindet, eine 6 — 8 Centim. hohe Schicht heisses Wasser, so dass beide Schichten sich nicht mit einander mengen und lässt mit zum Theil geöffnetem Hahn *B* des Seubert'schen Apparates ge-

schmolzenen Phosphor tropfenweise ausfliessen. Jeder Tropfen erstarrt, sowie er in das kalte Wasser kommt, zu einer harten Masse. Die weit bequemere Körnerform des Phosphors sollte der Stangenform vorgezogen werden.

Die Aufbewahrung des geformten Phosphors geschieht in einer mit Eisenblech ausgeschlagenen Kiste, welche gegen 6 Centner Phosphor mit einer gegen 3 Centim. hohen Schicht Wasser fasst. Das Verpacken geschieht, wenn es sich um grössere Quantitäten handelt, in kleinen Weinfässern, welche man mit Phosphor und dann vollends mit Wasser füllt, dem etwas Alkohol zugesetzt worden ist, um das Gefrieren beim Transport im Winter zu verhindern. Die Fässer werden aussen mit heissgemachtem schwarzen Pech überzogen und in Häcksel oder Heu gewälzt; zuletzt emballirt man in grauer Packleinwand. Auf solche Weise werden 1—5 Centner Phosphor in einem Fasse verpackt. Gewissenhafte Fabrikanten werden es unter allen Umständen vorziehen, das Einsetzen des Phosphors in Blechbüchsen anzuwenden. Der Phosphor wird in Büchsen von Weissblech gefüllt, mit Wasser übergossen und die Büchsen dann mit Sorgfalt verlöthet, so dass ein Ausrinnen von Wasser durchaus nicht stattfinden kann, es müssen deshalb die verlötheten Blechbüchsen einer wiederholten Prüfung auf ihre Dichtheit unterworfen werden, was nach H. Fleck am besten dadurch geschieht, dass man die verlötheten Büchsen nach sorgfältigem Abtrocknen mit der gelötheten Fläche nach unten auf weisses Fliesspapier setzt und beobachtet, ob nach einiger Zeit auf dem Papier ein feuchter Fleck wahrzunehmen ist; gleichzeitig lassen sich dadurch die noch offenen Stellen leicht auffinden. Die Blechbüchsen werden sodann in feste mit Reifen beschlagene Kisten oder Fässer von Holz (Buchenholz) verpackt und so dem Transport übergeben.

Beim Versenden auf grössere Entfernungen ist es von Wichtigkeit, die zum Schutze erforderliche Wassermenge auf ein Minimum zu reduciren. Grosse Blöcke, welche die Blechbüchsen fast ganz ausfüllen, sind wegen der unbequemen Handhabung und schwierigen Zerkleinerung verwerfenswerth. Albright und Wilson[1]) (in Oldbury) wenden folgendes Auskunftsmittel an. Eine Anzahl runder Phosphorscheiben von beliebiger Dicke und Grösse sind zu einem Cylinder auf einander geschichtet und jede Scheibe ist wieder vom Mittelpunkte aus in beliebig viele keilförmige Stücke zerschnitten. Bringt man den aus den einzelnen Scheiben zusammengesetzten Cylinder in eine Blechbüchse, so bedarf er sehr wenig Wasser, um immer darin ganz untergetaucht und der Einwirkung der Luft entzogen zu sein.

1) Jahresbericht 1865 p. 265.

§. 275.

Andere Methoden der Phosphorgewinnung.

Von neueren Methoden der Phosphorfabrikation, die im letzten Jahrzehnt aufgetaucht, ist zunächst die von Donovan[1]) anzuführen, welcher den Phosphor aus phosphorsaurem Bleioxyd darstellen will. Er empfiehlt folgende Vorschrift. Auf 10 Kilogr. verkleinerte Knochen nimmt man eine Mischung von 6 Kilogr. Salpetersäure und 4 Liter Wasser, lässt einige Tage hindurch digeriren, fällt die von der Knochengallerte getrennte Flüssigkeit mit einer Lösung von 8 Kilogr. Bleizucker, wäscht und trocknet den Niederschlag, erhitzt ihn zum Rothglühen, mischt ihn dann in $^1/_6$ seines Gewichtes an Kienruss oder Kohlenpulver und destillirt das Gemenge aus Thonretorten. Es ist nicht gesagt, ob Donovan seine Methode im Grossen versucht und ob sie ihm ein zufriedenstellendes Resultat gegeben hat.

Ueber ein zweites, von dem französischen Chemiker Cari-Montrand[2]) herrührendes, auf jeden Fall sehr beachtenswerthes Verfahren der Phosphorfabrikation hat sich die Praxis noch nicht ausgesprochen. Es besteht darin, dass man ein Gemenge von weissgebrannten Knochen mit Kohle in der Rothglühhitze der Einwirkung von salzsaurem Gase aussetzt:

Calciumtriphosphat $PO_5, 3\,CaO$	geben	Phosphor P
Kohle 8 C		Chlorcalcium 3 CaCl
Salzsäure 3 ClH		Wasserstoffgas 3 H
		Kohlenoxydgas 8 CO

Im Fall der Anwendung ganzer weissgebrannter Knochen digerirt man dieselben mit hinreichend concentrirter Salzsäure. Diese Säure erhält man bei der Fabrikation selbst; man benutzt nämlich das Wasser der Vorlagen, welches die ganze Salzsäure aufgenommen hat, die bei der vorgehenden Operation auf die Mischung von phosphorsaurem Kalk und Kohle nicht wirkte. In Berührung mit der sauren Flüssigkeit verwandeln die Knochen sich alsbald in einen dicken Brei; man vermischt denselben mit so viel Kohlenpulver, dass die Kohle in ausreichender Menge vorhanden ist, um den Sauerstoff der vorhandenen Phosphorsäure in Form von Kohlenoxydgas wegzunehmen. Man verdampft die Masse zur Trockne und bringt sie in den nachher zu erwähnenden Zersetzungsapparat. Das Pulver von gebrannten Knochen, direct mit Kohle vermischt und dann der Einwirkung von Salzsäuregas ausgesetzt, giebt seinen Sauerstoff mit derselben Leichtigkeit ab, wie die Masse im vorhergehenden Falle. Bei der vorbeschriebenen Methode verwendet man

1) Dingl. polyt. Journ. CXXIII p. 36.

2) Jahresbericht 1855 p. 66; 1861 p. 194.

aber die wässerige Salzsäure und vermeidet bei dem betreffenden Antheil der gebrannten Knochen das Mahlen und Sieben.

Als Zersetzungsapparat verwendet man Cylinder von Steinzeug, die inwendig glasirt sind und horizontal in einem Flammenofen liegen. Sie werden zu $^3/_4$ mit einer Mischung von phosphorsaurem Kalk und Kohle gefüllt; die beiden Enden sind offen, man verbindet das eine Ende mit dem Rohr, welches das Salzsäuregas zuführt, und das andere Ende mit einem kupfernen Vorstoss, der mit seiner Mündung in eine Vorlage mit Wasser taucht. Wenn die Retorten hinreichend erhitzt sind, lässt man das salzsaure Gas in einem Strom von angemessener Stärke hinein gehen. Der Kalk verwandelt sich nun in Chlorcalcium und die Phosphorsäure wird durch die Kohle reducirt, so dass Phosphordampf und Kohlenoxydgas entweichen. Ersterer verdichtet sich in dem Wasser der Vorlagen, welches zugleich die überschüssige Salzsäure absorbirt. Die Operation ist beendet, wenn bei fernerem Zuleiten von Salzsäure kein Kohlenoxydgas mehr entwickelt wird. In der Retorte bleibt nachher nur Chlorcalcium und überschüssige Kohle zurück. Aus diesem Chlorcalcium kann man (neben Gyps) mit Hülfe von Schwefelsäure die Salzsäure für die nächstfolgende Operation wiedergewinnen.

§. 276.

Weit wichtiger und beachtenswerther als die vorstehenden Methoden sind die Vorschläge H. Fleck's[1]) zu einer verbesserten Methode der Phosphorgewinnung unter gleichzeitiger Gewinnung von Knochenleim. Das neue Verfahren beruht auf der Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Salzsäure und dessen Abscheidung als saurer phosphorsaurer Kalk durch Verdampfen der Lösung in geeigneten steinernen Gefässen. Der Theorie nach brauchen 156 Th. Calciumtriphosphat ($PO_5, 3CaO$) 73 Th. wasserfreie Salzsäure, woraus 111 Th. Chlorcalcium, 100 Th. saurer phosphorsaurer Kalk und 18 Th. Wasser sich bilden. Ferner entsteht durch Glühen von 100 Th. saurem phosphorsaurem Kalk und 20 Th. Kohle 21,3 Th. Phosphor, 52 Th. neutraler phosphorsaurer Kalk und 46,7 Th. Kohlenoxydgas. Wird nun das zurückbleibende Gemisch von neutralem phosphorsaurem Kalk und Kohle eingeäschert und von Neuem mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich nach dem Eindampfen dieser Lösung von Neuem saures Kalkphosphat ab und so fort, dass, wollte man diesen Process mit der nämlichen Substanz fortsetzen, eine unendlich kleine Menge phosphorsaurer Kalk zurückbleiben würde. Es geht aus den bis jetzt angestellten Versuchen hervor, dass es nach Fleck's

1) Vergl. H. Fleck, Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation etc., mit einem Vorwort von Prof. W. Stein, Leipzig 1855 p. 41—59. Auch aufgenommen in P. Bolley, Handbuch der chem. Technol., Braunschweig 1862 Bd. II Gruppe 2 p. 98—110.

Verfahren möglich sein wird, den Knochen allen Phosphor zu entziehen, sobald die Salzsäure möglichst frei ist von Schwefelsäure, die verdampfte Lösung möglichst concentrirt und die erhaltene aus saurem Kalkphosphat bestehende Krystallmasse möglichst rein ist. Es zerfällt die Gewinnung des Phosphors und des Leims in 1) die Reinigung, Zerkleinerung und Extraktion der Knochen, 2) die Verdampfung und Krystallisation der Knochenlauge, das Auspressen des sauren Calciumphosphats und dessen Vermischen mit Kohle; 3) die Destillation und Reinigung des Phosphors und 4) die Leimerzeugung. Die gereinigten, zerkleinerten und vom Fett befreiten Knochen werden der Einwirkung einer mittelst Wasser auf 7° B. (= 1,05 spec. Gewicht) gebrachten Salzsäure ausgesetzt, welche Einwirkung (bei Anwendung von 4 Th. Salzsäure von 7° B. auf 1 Th. frische Knochen) nach 6—7 Tagen beendigt ist. Darauf macerirt man die Knochen in Salzsäure von 3° B., in welcher sie bis zur völligen Erweichung verweilen; diese zweite Flüssigkeit dient statt Wasser zum Vermischen der Salzsäure zur Extraktion frischer Knochen. Die erste Flüssigkeit, eine Auflösung von saurem phosphorsaurem Kalk und Chlorcalcium, zeigt ein Aräometer 16° B. (= 1,12 spec. Gewicht); sie wird in die Abdampfgefässe gebracht. In der Wahl dieser Gefässe liegt eine Schwierigkeit des Fleck'schen Verfahrens, da die salzsauren Flüssigkeiten nicht in Bleigefässen abgedampft werden können und die Benutzung von schwer zu beschaffenden Thongefässen erheischen. W. Stein ist jedoch (in dem Vorwort der citirten Schrift Fleck's) der Meinung, dass diese Schwierigkeit thatsächlich nicht vorhanden ist, da auf der einen Seite die Flüssigkeiten keinen Ueberschuss von Salzsäure enthalten und aus diesem Grunde gemauerte Pfannen, wie man sie in der Alaunfabrikation schon längst anwendet, werden Benutzung finden können, auf der andern Seite aber auch die freie Salzsäure sich leicht durch das Calciumtriphosphat aus den Retorten wird unschädlich machen lassen. Die Lauge ist krystallisationsfähig, sobald sie 30° B. zeigt. Der beim Erkalten und Stehenlassen sich ausscheidende Krystallbrei wird ausgepresst und sodann mit $^1/_4$ seines Gewichtes an Kohlenpulver unter Erwärmung bis auf 100° in einer Thonpfanne gemischt und durch ein Kupfersieb gerieben, bis sich die Masse zwischen den Fingern zerreiben lässt. Sie wird nun in eigenthümlich geformten Retorten und in hauptsächlich auf Steinkohlen- und Koksfeuer berechneten Oefen, hinsichtlich deren auf Fleck's Werk verwiesen sei, erhitzt. Der in den Retorten zurückbleibende mit Kohle gemengte phosphorsaure Kalk wird eingeäschert und der Einwirkung concentrirter Salzsäure ausgesetzt, wodurch man sogleich sehr concentrirte Laugen erhält, welche nur kurze Zeit auf den Pfannen zu stehen brauchen, um krystallisationsfähig zu sein. Der erhaltene rohe Phosphor wird wie gewöhnlich gereinigt und geformt. Die durch die Salzsäure von dem phosphorsauren Kalk befreiten Knochen werden auf Leim verarbeitet.

In nachstehender Tabelle giebt H. Fleck eine vergleichende Uebersicht der einzelnen Operationen des gewöhnlichen und des neuen Verfahrens:

	Aelteres Verfahren. Operation.	*Aelteres Verfahren.* Produktaufwand.	*Neues Verfahren.* Operation.	*Neues Verfahren.* Produktaufwand.
I.	Brennen der Knochen im Schachtofen.	Weissgebrannte Knochen. Kohlenwasserstoffe, welche zum Betrieb einer Pfannenfeuerung verwendet werden können.	Reinigung der Knochen durch Waschen in Körben. Trocknen derselben auf einer Tenne.	
II.	Pulvern der Knochen.	Knochenmehl, zu dessen Darstellung ein Stampf- oder Mahlwerk erfordert wird.	Zerkleinerung der Knochen durch ein Walzwerk und Entfettung derselben durch heisses Wasser.	Reine Knochenmasse und Knochenfett.
III.	Extraktion des Knochenmehls mit Schwefelsäure von 60° B.	Saurer phosphorsaurer Kalk und Gyps. 100 Kilogr. Knochen erfordern 55 Kilogr. Schwefelsäure von 60° B.	Extraktion der gereinigten Knochen mittelst Salzsäure von 7° B.	Saurer phosphorsaurer Kalk und Chlorcalcium. 100 Kilogr. frische Knochen erfordern zu ihrer völligen Zersetzung 144 Kilogr. Salzsäure von 20° B.
IV.	Eindampfen der phosphorsauren Kalklösung in Bleipfannen, Verdampfen in eisernen Kesseln mit Kohle.	Masse.	Verdampfen der Knochenlauge in Thonpfannen, Krystallisation der Lauge und Auspressen, Mischen des Pressrückstandes mit Kohle in Thonpfannen.	Masse.
V.	Destillation des Phosphors aus Thonretorten in Galeerenöfen mit Holzfeuerung.	Roher Phosphor. Zwei Drittheile des in der Knochenmasse enthaltenen Phosphors unter Verlust aller Retorten. Retorteninhalt nach der Operation wird nicht verwerthet.	Destillation des Phosphors in Röhrenöfen mit Steinkohlen- und Koksfeuerung.	Roher Phosphor, durch allmälige Verwendung aller Retortenrückstände der ganze Phosphorgehalt der Knochen erschöpft u. der Verlust keiner, wenn nicht durch die Operation nothwendig verworfenen Retorte.
VI.	Reinigung des Phosphors.	100 Kilogr. frische Knochen = 55 Kilogr. gebrannte Knochen = 4—5 Kilogr. reinen Phosphor.	Reinigung des Phosphors.	100 Kilogr. frische Knochen = 6—7 Kilogr. Phosphor.
VII.			Darstellung des Knochenleims.	Leim. 10—20 Proc. der [illegible] verwendeten Knochen.

§. 277.

Nach der von Gentele im Jahre 1857 veröffentlichten Methode der Gewinnung von Phosphor unter gleichzeitiger Darstellung von Salmiak (und Knochenleim), sättigt man das in Salzsäure aufgelöste Calciumphosphat mit kohlensaurem Ammoniak, welches man als Nebenprodukt bei der Bereitung von Thierkohle erhalten hat, und verwendet es zur Phosphordarstellung. Die über dem Niederschlag stehende Salmiaklösung wird auf Salmiak (vergl. Seite 406) verarbeitet.

Was die Gewinnung des Calciumphosphates und des rohen Salmiaks betrifft, so können zwei verschiedene Methoden befolgt werden, je nachdem man das zur vollständigen Fällung erforderliche kohlensaure Ammoniak zu seiner Verfügung hat oder nicht. Im letzteren Falle sättigt man denjenigen Theil der salzsauren Lösung von Calciumphosphat, zu dessen Zersetzung das kohlensaure Ammoniak nicht ausreicht, mit reiner Kalkmilch, wobei das Calciumphosphat niederfällt. Man bewirkt diese Fällung in grossen Bottichen, lässt den Niederschlag absetzen und beseitigt alsdann die Flüssigkeit durch Abzapfen derselben über dem Niederschlage. Man bewirkt mehrere Fällungen über demselben Niederschlage, so dass sich eine gewisse Menge desselben ansammelt, und giebt alsdann noch so viel frische salzsaure Knochenlösung hinzu, dass der mit derselben aufgerührte Niederschlag Lakmus selbst nach einigem Stehen noch röthet, um sicher zu sein, dass ihm kein freies Kalkhydrat beigemengt ist. Man rührt ihn nun einmal mit Wasser auf, zapft dasselbe ab und entleert ihn dann in gemauerte poröse Cisternen, wo er nach und nach eine feste Gestalt annimmt, so dass mit ihm in Form von halbtrockenen Stücken manipulirt werden kann. Soll mit kohlensaurem Ammoniak gefällt werden, so bringt man einen Theil der Flüssigkeit in grosse hölzerne Präcipitirgefässe und setzt von der rohen Ammoniakflüssigkeit so viel hinzu, bis Lakmuspapier schwach gebläut wird. Es entsteht ein Niederschlag, nach dessen Absetzen die über ihm befindliche Flüssigkeit abgezogen wird; es werden mehrere Fällungen hintereinander in demselben Bottich gemacht, ehe man den Niederschlag auswäscht. Nach dem Auswaschen setzt man dem Niederschlage noch ein wenig von der salzsauren Knochenlösung zu, wie vorhin gesagt, um zu verhüten, dass dem Calciumphosphat Calciumcarbonat beigemengt bleibe.

Bei dieser Zersetzung der salzsauren Knochenlösung erhält man zwar direct Calciumphosphat und Salmiaklösung; es ist jedoch vorzuziehen, den ersteren Weg einzuschlagen und zur Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks das bei jenem Verfahren abfallende Chlorcalcium anzuwenden. Die salzsaure Knochenlösung ist nämlich sehr verdünnt, man erhält daher auch verdünnte Salmiaklösungen, welche durch Verdampfen concentrirt werden müssen. Wollte man vorher die salzsaure Knochenlösung abdampfen, so stösst man wegen der an-

zuwendenden Gefässe auf Schwierigkeiten. Dampft man dagegen die Salmiaklösung in eisernen Kesseln ab, so werden diese selbst bei neutraler Lösung angegriffen, es verflüchtigt sich Ammoniak und der Salmiak wird durch gelöstes Eisenoxydul verunreinigt.

Verwendet man aber das Chlorcalcium, welches man ebenfalls in verdünnter Lösung durch Fällen von salzsaurer Knochenlösung mit Kalkmilch erhält, so lässt sich das Abdampfen in eisernen Kesseln leicht bis zu jeder beliebigen Concentration ausführen. Man kann alsdann mit derselben die rohe Salmiakflüssigkeit fällen; diese Fällung wird mit der erhitzten Flüssigkeit vorgenommen oder unter Erhitzung beendigt, weil ausserdem nicht aller Kalk gefällt wird. Die von dem kohlensauren Kalk getrennte Salmiaklösung wird in eisernen Kesseln eingedampft und zum Krystallisiren gebracht. Der durch Versetzen der Flüssigkeit mit Kalkmilch ausgeschiedene Kalk ist mit organischer Substanz verunreinigt; um ihn davon zu befreien, glüht man ihn in einem Flammenofen, bis er vollkommen weiss ist. Er bleibt dabei pulverförmig und erscheint zur Phosphorfabrikation geeigneter als die gebrannten Knochen; auch enthält er keinen freien oder kohlensauren Kalk wie die Knochen; man erspart deshalb bei seiner Zersetzung an Schwefelsäure. Die weitere Behandlung geschieht auf die gewöhnliche Art.

Im Jahre 1864 machte W. Gerland [1]) den Vorschlag, die (vorher entfetteten) Knochen mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure zu extrahiren, wodurch die Phosphate sich lösen. Wird diese Lösung erwärmt, so entweicht die schweflige Säure, die in einem Koksthurm aufgefangen und immer wieder von Neuem verwendet wird. Die Phosphate werden dabei unlöslich niedergeschlagen und auf Phosphor verarbeitet. Die extrahirten Knochen werden auf Leim versotten. R. Wagner [2]) hebt die Wichtigkeit der Eigenschaft des Calciumphosphats, sich in Milchsäure in reichlicher Menge zu lösen, für die Phosphor- und Leimfabrikation hervor.

Minary und Soudry (1865) wollen Phosphor aus einer Mischung von phosphorsaurem Eisenoxyd und ausgeglühtem Koks destilliren.

§. 278.

Technisch wichtige Eigenschaften und Anwendungen des Phosphors.

Der gereinigte, unter Wasser aufbewahrte und vor der Einwirkung des Lichtes geschützte Phosphor, wie er in Stangen- oder in Tropfenform im Handel sich findet, ist zuweilen vollkommen farblos und durch-

1) Jahresbericht 1864 p. 186.
2) Jahresbericht 1865 p. 187.

sichtig, gewöhnlich aber etwas gelblich gefärbt und durchscheinend. Sein spec. Gewicht = 1,83 bis 1,84. Bei mittlerer Temperatur ist der Stangenphosphor weich wie Wachs und zeigt auf der Schnittfläche Wachsglanz. In der Kälte ist er spröde. Er lässt sich nicht zu Pulver zerreiben, wol aber kann man ihn fein zertheilt erhalten, wenn man ihn unter Wasser schmilzt und dies dann bis zum Erstarren des Phosphors schüttelt. Anstatt des Wassers wendet man zweckmässiger Alkohol oder Harn oder eine wässerige Lösung von Harnstoff an. Der Phosphor schmilzt bei 44—45° und bleibt zuweilen, nachdem er geschmolzen wurde, beim langsamen Erkalten, namentlich unter alkalischer Flüssigkeit, längere Zeit flüssig, erstarrt aber dann beim Berühren mit festen Körpern plötzlich. Der Phosphor siedet bei 290° und verdampft schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur (das Rauchen des Phosphors an der Luft rührt nicht, wie man früher glaubte, allein von der Bildung von phosphoriger Säure, sondern von der Bildung von Antozonnebeln und von salpetrigsaurem Ammoniak her). Der Phosphor löst sich in Form von Phosphordampf in sehr geringer Menge in Wasser, in Alkohol und Aether ist er sehr schwer löslich, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Phosphorchlorid; er löst sich auch, obwol in geringer Menge, in fetten und ätherischen Oelen. Bis auf 75° erhitzt, entzündet sich der Phosphor an der Luft, also auch bei der Reibung muss diese Temperatur erreicht werden, ehe eine Entzündung eintritt; der rothe oder amorphe Phosphor, der aus dem gewöhnlichen Phosphor durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen bis auf etwa 260° entsteht, entzündet sich durch Reibung nicht oder erst, nachdem er wieder in den gewöhnlichen Phosphor übergeführt worden ist, wozu eine Temperatur von ungefähr 300° gehört. Der Phosphor des Handels ist nie ganz rein, sondern enthält häufig kleine Mengen Schwefel, Arsen, von der zur Zersetzung der Knochenerde dienenden Schwefelsäure herrührend, und zuweilen auch, wie behauptet wird, etwas Calcium.

Der Phosphor dient hauptsächlich zur Fabrikation der Zündrequisiten, neuerdings findet er auch bei der Bereitung einiger Theerfarben, sowie bei der Herstellung von Brandgeschossen (*Fenian Fire* oder *Liquid Fire*) und gewissen Bronzen Anwendung.

Die gegenwärtige Phosphorproduktion ist approximativ folgende:

England	1500 Centner
Frankreich und Italien	2000 „
Oesterreich und der Zollverein	2000 „
	Im Ganzen 5500 Centner,

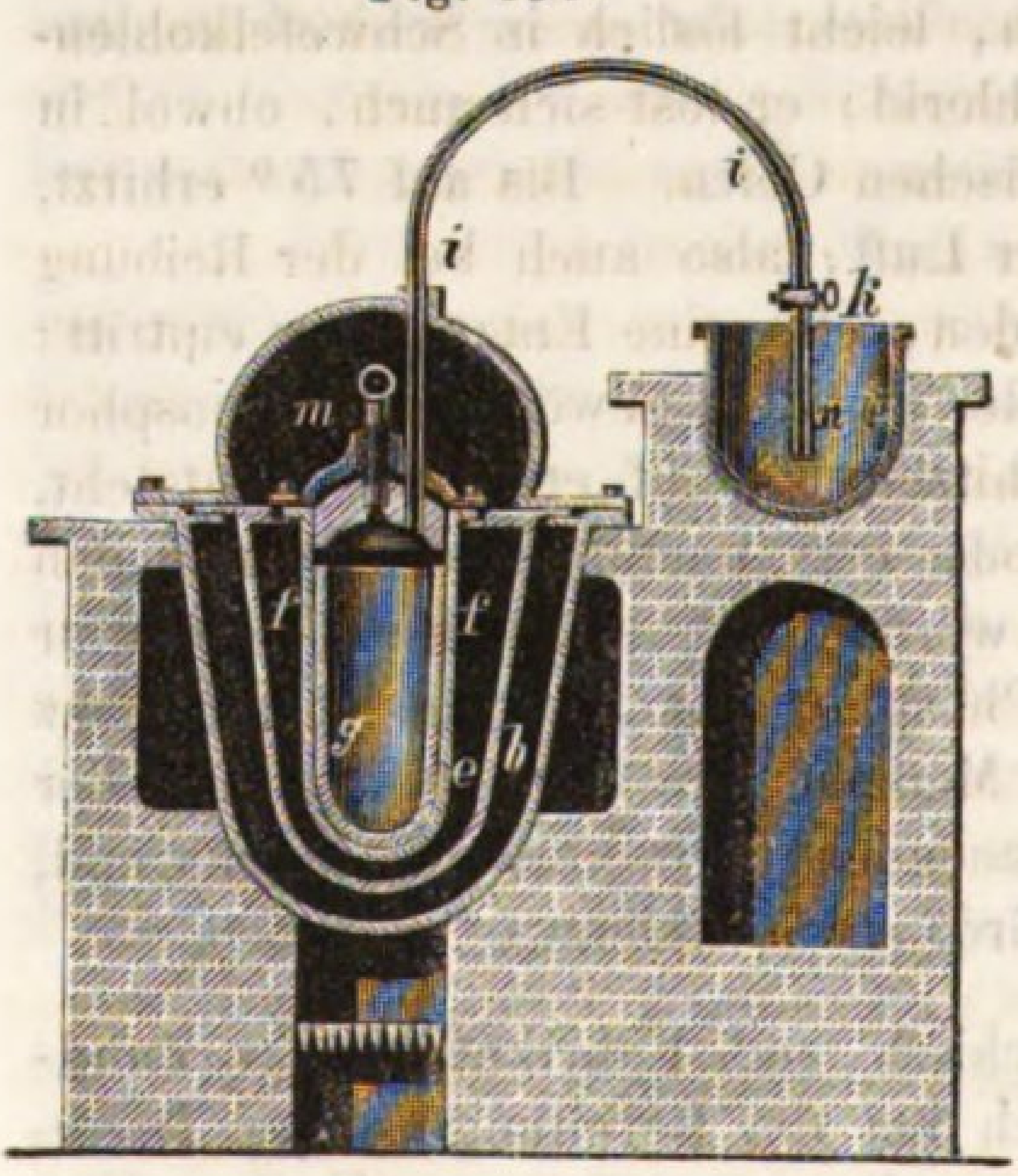
wozu 66,000 Centner Knochen gehören.

§. 279.

Der amorphe oder rothe Phosphor.

Im Jahre 1848 machte Anton von Schrötter in Wien die folgenreiche Entdeckung, dass die von Berzelius, Emil Kopp[1]) und F. Marchand[2]) beobachtete Eigenschaft des gewöhnlichen Phosphors, unter der Einwirkung des Lichtes und unter anderen Verhältnissen eine rothe Farbe anzunehmen, auf der Umwandlung des Phosphors in eine allotropische Modifikation beruhe, welche mit dem Namen des amorphen oder rothen Phosphors bezeichnet wurde. Es hat sich gezeigt, dass diese Umwandlung am leichtesten vor sich geht, wenn man den gewöhnlichen Phosphor bei Abschluss von Luft und Wasser längere Zeit auf etwa 250° erhitzt. Im Grossen stellt man ihn in dem von A. Albright in Birmingham empfohlenen Apparat dar, welcher Fig. 151 im Durchschnitt abgebildet ist.

Fig. 151.



g ist ein Gefäss von Glas oder Porcellan, welches ungefähr bis auf $^5/_6$ mit Phosphorstückchen angefüllt und bis auf 230—250° erhitzt wird. Das Gefäss *f* steht in einem Sandbad *b*, welches durch ein Metallbad erwärmt wird. Das Gefäss *g* ist durch einen aufgeschraubten Deckel *m* verschlossen. Von dem Deckel führt ein mit einem Hahn *k* versehenes gebogenes Rohr *i* in ein Gefäss *n*, welches Wasser oder Quecksilber (mit einer Schicht Wasser bedeckt) enthält. Durch dieses Rohr entweicht im Anfang des Erhitzens die über dem Phosphor in *g* befindliche Luft. Sobald dies geschehen, wird der Hahn *k* geschlossen und das Erhitzen fortgesetzt, bis der Phosphor vollständig in die amorphe Modifikation übergegangen ist. Die Zeit, welche zu dieser Umwandlung erforderlich ist, ist von den Umständen abhängig und nur durch die Erfahrung festzustellen.

Nach dem Erkalten des Apparats entfernt man den amorphen Phosphor aus dem Gefäss *g*, reibt ihn unter Wasser zu einem feinen Brei und entfernt nun den gewöhnlichen Phosphor, der stets in geringer

1) Comptes rendus (1844) XVIII p. 871.
2) Journ. f. prakt. Chemie (1846) XXXIII p. 182.

Menge den amorphen verunreinigt, wie lange auch bei der Bereitung das Erhitzen fortgesetzt sein mochte. Man kann ihn zwar durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff davon befreien, allein dieses Mittel ist wegen der Gefahr einer Entzündung nur schwierig anwendbar. — Nicklès schlägt nun eine Trennungsmethode vor, die im Wesentlichen darin besteht, dass man das Gemenge von amorphem und gewöhnlichem Phosphor mit einer Flüssigkeit schüttelt, deren spec. Gewicht geringer ist als das des amorphen Phosphors (2,106) und grösser als das des gewöhnlichen Phosphors (1,84). Eine Chlorcalciumlösung von 38 bis 40° B. kann hierzu benutzt werden. Der gewöhnliche Phosphor begiebt sich auf die Oberfläche und kann leicht durch etwas Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden, so dass die Operation in einem verschlossenen Gefässe ausgeführt werden kann. Im Einzelnen ist das Verfahren folgendes: In dem Kolben, in welchem die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in amorphen Phosphor bewirkt ist, lässt man ein wenig Schwefelkohlenstoff fliessen. Wenn die Phosphormasse sich nicht von der Kolbenwand ablöst, hält man den Kolben mit seinem Boden in lauwarmes Wasser, wobei die Phosphormasse ihren Zusammenhang verliert, was mit einem schwachen Geräusche verbunden ist. Hat der Phosphor sich von der Wand des Kolbens abgelöst, so giesst man die Chlorcalciumlösung in denselben, verschliesst den Kolben und schüttelt. Nach 10 Minuten haben beide Flüssigkeiten sich von einander geschieden. Der amorphe Phosphor befindet sich dann am Boden des Kolbens und auf der Chlorcalciumlösung schwimmt der mit dem gewöhnlichen Phosphor beladene Schwefelkohlenstoff, den man dann durch Decantiren davon trennt. Enthielt der amorphe Phosphor nicht mehr als $^1/_4$ seines Gewichts gewöhnlichen Phosphor, so genügt diese Behandlung, besser ist es aber, nochmals Schwefelkohlenstoff einzugiessen und zu schütteln, und wenn die beiden Phosphormodifikationen etwa zu gleichen Theilen vorhanden waren, ist dies sogar nothwendig. Drei solche Waschungen sind immer hinreichend, den gewöhnlichen Phosphor gänzlich zu entfernen. Nachdem der Schwefelkohlenstoff das letzte Mal decantirt ist, giesst man die mit dem amorphen Phosphor gemengte Chlorcalciumlösung auf ein Tuch, auf welchem derselbe dann zurückbleibt. Er ist nun so rein, dass das Kochen mit Kalilauge, welches das gewöhnliche Verfahren verlangt, überflüssig ist. Die ganze Operation kann in einer halben Stunde ausgeführt werden, ist vollkommen sicher bezüglich der Vermeidung von Entzündungen und verhütet fast ganz die Entstehung von Schwefelkohlenstoffdampf, welcher bekanntlich nicht ohne Nachtheil für die Gesundheit ist. Das Princip des hier beschriebenen Verfahrens lässt sich vielleicht auch noch in anderer Form anwenden.

Arbeitet man im grossen Maassstabe, so ist nach den von Coignet angestellten Versuchen folgendes Verfahren das sicherste und vortheilhafteste, um amorphen Phosphor von gewöhnlichem Phosphor zu befreien.

Man kocht den pulverisirten amorphen Phosphor mit Aetznatronlauge, welche den gewöhnlichen Phosphor löst und ihn unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas in lösliches unterphosphorigsaures Natron überführt. Das Sieden wird unter zeitweiliger Erneuerung der Natronlauge fortgesetzt, bis aller Geruch nach Phosphorwasserstoffgas aufgehört hat. Das zurückbleibende Pulver wird durch Waschen gereinigt und getrocknet.

R. Böttger schlägt zum Reinigen des amorphen Phosphors eine Lösung von Kupfervitriol vor, die nur mit dem gewöhnlichen, nicht aber mit der rothen Modifikation Phosphorkupfer bildet.

Der rothe Phosphor bildet entweder, wenn er zerrieben worden ist, ein glanzloses, scharlachrothes bis dunkelcarmoisinrothes, zuweilen fast dunkelbraunes Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend dunkelviolett wird, oder er bildet eine röthlichbraune cohärente Masse, welche spröde, oft metallisch glänzend ist, einen muschligen Bruch besitzt und auf der Oberfläche mitunter fast eisenschwarz ist. Sein spec. Gewicht = 2,1. Er löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und andern Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, bleibt an der Luft unverändert und lässt sich, bis zum Siedepunkt des gewöhnlichen Phosphors (290°) erhitzt, wieder in letzteren überführen. Mit trockenem chromsaurem Kali zusammengerieben, entzündet sich der rothe Phosphor ohne zu explodiren. Mit Salpeter verbrennt er nicht beim blossen Zusammenreiben, sondern erst beim Erwärmen ohne Geräusch. Mit chlorsaurem Kali verpufft er leicht und heftig. Mit Bleisuperoxyd verpufft er beim Zusammenreiben schwach, beim Erwärmen unter heftiger Explosion. Das Verhalten des rothen Phosphors gegen verschiedene Oxyde liess mit Recht erwarten, dass er mit Vortheil statt des gewöhnlichen Phosphors zur Zündmasse der Zündrequisiten werde angewendet werden können, wobei auch die Umstände, dass er nicht giftig ist, dass er bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdampft und sich nicht oxydirt und dass er nicht so brennbar ist wie gewöhnlicher Phosphor, daher weniger gefährlich beim Transport ist, zu Gunsten des amorphen Phosphors sprachen. Die Praxis der Zündrequisitenfabrikation, obgleich sie sich lange gegen die Anwendung des amorphen Phosphors gesträubt, hat (siehe Zündrequisiten) seit einigen Jahren die rothe Modifikation in eigenthümlicher Form adoptirt, so dass, wenn nicht alle Anzeichen trügen, der amorphe Phosphor in dieser Beziehung noch eine bedeutsame Rolle spielen wird. Seit einem Jahrzend etwa findet der rothe Phosphor zur Erzeugung des Jodphosphors behufs der Darstellung von Jodamyl, Jodäthyl und Jodmethyl Anwendung, mittelst deren Cyanin, Aethylviolett und ähnliche Theerfarben dargestellt werden. Mit Kaliumchlorat gemischt bildet der amorphe Phosphor Armstrong's Mischung, die in England zum Füllen von Bombenraketen verwendet wird [1]).

1) Jahresbericht 1862 p. 279.

Die Zündrequisiten[1]).

§. 280.

Allgemeines und Geschichtliches.

Zur Geschichte der Feuerzeuge folgende Notizen. Wie die Schriftsteller der Alten erzählen, hat schon Prometheus Feuer aus harten Steinen zu gewinnen gewusst. Die Römer haben Epheu- und Lorbeerholz an einander gerieben und die glimmenden Holzspäne zum Anzünden dürren Laubes benutzt. Das schnelle Herumdrehen eines Holzstückes in einem zweiten durchlöcherten Holze, die Feuererzeugungsmethode der meisten nicht civilisirten Stämme, die unter anderen von Darwin und dem Prinzen von Neuwied[2]) näher beschrieben worden ist, wird

1) Literatur: A. W. Hofmann, Amtl. Bericht über die Londoner Industrieausstellung im Jahre 1851, Berlin 1853 Bd. III p. 532—537; H. Péligot, Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome III p. 389—400; J. Nicklès, Monit. scientif. 1866 p. 67—73; H. Ritter von Perger, Beobachtungen auf dem Gebiete der Industrie, Wien 1868 p. 153; C. Holdhaus, Bericht über die Weltausstellung in Paris 1867, Wien 1869 Bd. III p. 387—415; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 91—99; Stas, Rapport du Jury mixte international, Paris 1856 Tome I p. 507; Anton v. Schrötter, Oesterreich. Bericht über die internationale Ausstellung in London 1862, Wien 1863 p. 84; H. Wagner (in Pfungstadt), Die Feuerzeugfabrikation, Weimar 1869; v. Steinbeis und R. Wagner, Bericht der Beurtheilungs-Commission der Ausstellung zu München 1854, München 1855 Gruppe X p. 117—122; Barreswil, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1864 Tome III p. 256; Fr. May, Jahresbericht 1856 p. 465; Heeren, Jahresbericht 1857 p. 512; 1860 p. 661; Hochstätter, Jahresbericht 1857 p. 516; J. Zimmermann, ibid. 1857 p. 517; H. Reinsch, ib. 1858 p. 645; Luz, ib. 1858 p. 646; Canouil, ib. 1858 p. 646; 1859 p. 697; Mennons, ib. 1858 p. 647; Coignet, ib. 1859 p. 699; Devilliers und Dalemagne, ib. 1859 p. 702; Baur, ib. 1859 p. 703; R. Wagner, ib. 1855 p. 503; E. Mack, ib. 1859 p. 703; Ginzky, ib. 1860 p. 661; Vaudaux und Paignon, ib. 1860 p. 662; C. Puscher, ib. 1860 p. 663; C. Walger, ib. 1860 p. 663; Wiederhold, ib. 1861 p. 719; M. Schwell, ib. 1862 p. 736; Achleitner, ib. 1863 p. 769; Peltzer, ib. 1863 p. 769; F. A. Abel, ib. 1864 p. 731; Wawra, ib. 1865 p. 777; Gaillard, ib. 1866 p. 746; C. Thiel, ib. 1866 p. 747; H. Fleck, ib. 1868 p. 820.

2) Darwin's Reisen (v. Dieffenbach) Bd. II p. 182; v. Neuwied, Reise nach Brasilien Bd. II p. 18.

häufig gegenwärtig noch von den Drechslern in Anwendung gebracht, um Holz oberflächlich zu verkohlen und dadurch zu verzieren. Unter den Römern zu Titus Zeiten war es üblich, die Spitze eines Schwefelstängelchens in vermodertes Holz zu stecken und so durch Reibung an Steinplatten Feuer zu erzeugen. Das 14. Jahrhundert kannte bereits den Gebrauch des Stahles, Feuersteins und Zunders oder Schwammes. Bis zum Jahre 1820 kannte man wol kaum ein anderes Feuerzeug als das genannte Trio, welchem das Schwefelholz als unzertrennlicher Begleiter beigesellt war. Im Jahre 1823 machte Döbereiner in Jena die Entdeckung, dass fein zertheiltes Platin (Platinschwamm) ein Gemisch von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft entzünde, und gründete auf diese Erfahrung das elegante Feuerzeug, welches unter dem Namen der Döbereiner'schen Zündmaschine oder Wasserstofflampe bald in beifällige Aufnahme kam und selbst heutzutage noch vielfach angewendet wird. Obschon ohne directen Einfluss auf die Entwickelung des Zündholzes selbst, lenkte Döbereiner's Entdeckung nichtsdestoweniger die Aufmerksamkeit auf die Vervollkommnung der Feuerzeuge im Allgemeinen und hat in dieser Hinsicht wenigstens mittelbar zur Verbesserung der Zündhölzer wesentlich beigetragen.

Ein Feuerzeug, welches ebenfalls gegen das Jahr 1805 auftauchte [1]) und in der Geschichte der Industrie eine hohe Stelle zu beanspruchen hat, insofern es das erste war, welches auf die Entzündlichkeit des Phosphors sich gründete, obgleich es niemals in allgemeine Anwendung gekommen, ist folgendes: Man schmolz gleiche Gewichtstheile Schwefel und Phosphor in einer Glasröhre langsam und vorsichtig zusammen. Die Röhre wurde alsdann mit einem Korke verschlossen und in diesem Zustande aufbewahrt. Wollte man Feuer haben, so wurde der Kork entfernt und ein dünner Span in den Schwefelphosphor eingetaucht. Die kleine Menge, welche beim Herausziehen daran haftete, entzündete sich an der Luft und theilte die Flamme dem Holze mit. Diese Vorrichtung, die meines Wissens in Deutschland zuerst in Erfurt auftrat, ist jedoch fast ganz in Vergessenheit gerathen.

Eine wichtige Epoche in der Geschichte der Zündrequisiten bildet das chemische Feuerzeug oder die Tauch- oder Tunkzündhölzchen, die bereits im Jahre 1812 in Wien fabricirt wurden (100 Stück Hölzchen kosteten damals 1 fl. W. W.); sie waren einfach Schwefelhölzchen, deren geschwefeltes Ende mit einer Mischung von Kaliumchlorat und Rohrzucker (und Zinnober als Farbe) überzogen war, die, beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure verpuffend, die Entzündung der darunterliegenden Schwefelschicht und diese wieder dem Holze mittheilte. Man bediente sich kleiner Gläser, welche mit con-

1) Journal de l'Empire vom 20 Vendemiaire des Jahres XIV (12. October 1805).

centrirter Schwefelsäure getränkten Asbest enthielten. Der Erfinder dieser Feuerzeuge, welche bis zum Jahre 1844 in Europa die allein üblichen waren, ist der Franzose Chancel, Assistent bei Professor Thenard in Paris (1805). Auf dem nämlichen Principe beruhten die um das Jahr 1830 unter dem Namen „*Prometheans*“ in England verbreiteten Zündpräparate. Ein Gemisch von Kaliumchlorat und Zucker war in ein dünnes Röllchen von Papier (ähnlich einer Cigarette) gefüllt, welches ausserdem ein kleines auf beiden Seiten zugeschmolzenes Glasröhrchen mit Schwefelsäure enthielt. Indem man das Glasröhrchen zwischen zwei harten Körpern zerdrückte, kam die Schwefelsäure mit der Zündmasse in Berührung und bewirkte deren Entflammung. Das Zerdrücken geschah in der Regel in einer eigens zu diesem Zwecke mitverkauften Zange. Die Prometheans, welche wegen ihres hohen Preises niemals allgemeinen Eingang gefunden haben, bilden den Uebergang zu den Reibzündhölzchen, denn bei ihnen wird die Entzündung durch Friction wenigstens indirect vermittelt.

Die ersten wirklichen Reibzündhölzchen kamen unter dem Namen Congreve'sche Streichhölzer um's Jahr 1832 auf. Sie enthielten über dem Schwefel einen Ueberzug von 1 Th. Kaliumchlorat und 2 Th. grauem Schwefelantimon mit einem geeigneten Bindemittel (Leim oder arabischem Gummi) aufgetragen. Sie entzündeten sich, indem man sie zwischen zwei Flächen von Sandpapier, welche mit den Fingern zusammengepresst wurden, hindurchzog. Die Entflammung erforderte einen ziemlich starken Druck und nicht selten rieb sich das Zündpräparat von dem Hölzchen ab und detonirte zwischen den rauhen Flächen, ohne das Holz zu entzünden. Es war also Raum genug für weitere Verbesserungen.

Es ist nicht mit Bestimmtheit zu ermitteln, wer zuerst die glückliche Idee hatte, für das Schwefelantimon den Phosphor zu substituiren. Aus den Forschungen von Nicklès folgt aber unzweifelhaft, dass in Paris schon 1805 der Phosphor zu Feuerzeugen Anwendung fand. 1809 suchte Derepas die grosse Entzündlichkeit des Phosphors durch Zertheilen desselben durch Magnesia zu verringern. Derosne dagegen soll (1816) der Erste gewesen sein (nach Nicklès[1])), welcher Phosphorstreichhölzchen darstellte. Gegen das Jahr 1833 sind die Phosphorzündhölzchen in verschiedenen Ländern gleichzeitig aufgetaucht. Preshel in Wien fertigte im genannten Jahre Phosphorzündhölzer und andere mit derselben Zündmasse versehene Zündapparate, als Zündschwamm, Cigarrenzünder u. dgl. Ziemlich um dieselbe Zeit wurden auch in Darmstadt von Fr. Moldenhauer Phosphorzündhölzer fabricirt[2]).

1) Monit. scientif. 1866 p. 67.

2) Die grossen Verdienste Moldenhauer's um die Entwickelung der deutschen Zündholzindustrie hat C. Thiel in Darmstadt (Jahresbericht 1866 p. 747) in einer eingehenden Abhandlung geschildert.

In Süddeutschland ist man geneigt, den Schwaben Kammerer (gestorben in Ludwigsburg 1857) für den Erfinder der phosphorhaltigen Zündrequisiten zu halten [1]). In England schreibt man die Erfindung der „*Lucifer matches*“ dem Chemiker John Walker [2]) in Stockton zu, wenigstens ist Faraday dieser Ansicht. Besassen auch diese Zündmassen, die im Wesentlichen aus Kaliumchlorat und Phosphor bestanden, einen hohen Grad von Entzündlichkeit, so waren sie dagegen mit dem Uebelstand behaftet, bei der Entzündung häufig mit einer Art von Explosion zu verbrennen, wobei die brennende Masse herumgeschleudert wurde; auch war sowol ihre Darstellung, sowie ihr Transport keineswegs ohne Gefahr, weshalb in vielen deutschen Ländern ihre Fabrikation und ihr Gebrauch verboten wurde. Im Jahre 1835 wurde durch Trevany das Kaliumchlorat zum Theil durch eine Mischung von Mennige und Braunstein, im Jahre 1837 durch Preshel gänzlich durch das braune Bleisuperoxyd oder nach Böttger's Vorschrift durch ein Gemenge von Mennige und Salpeter (oder auch Bleisuperoxyd und Bleisalpeter) ersetzt. Von dieser Zeit an datirt der grosse Aufschwung der Zündwaarenindustrie, die besonders in Oesterreich und seit einigen Jahren auch in Schweden riesige Dimensionen angenommen hat [3]).

Im Laufe der Zeit erfuhren die Zündhölzchen noch weitere Verbesserungen, so umging man den Schwefel, indem man die Enden der Hölzer mit Wachs, mit Stearinsäure oder Paraffin tränkte. Man überzog ferner die besseren (Salon-) Zündrequisiten mit einem Lack, um sie nicht nur vor Feuchtigkeit zu schützen, sondern ihnen auch ein weit schöneres Ansehen zu verleihen. So ist es denn dahin gekommen, dass die Zündholzfabrikation der Gegenwart ein Produkt liefert, das technisch das denkbar vollkommenste ist, das überhaupt erreicht werden kann.

Bei aller Vorzüglichkeit der Phosphorzündhölzer besitzen dieselben jedoch Uebelstände, die aber, als in der giftigen Natur des Phosphors liegend, rein sanitätspolizeilicher Art sind. Einmal wirkt der Phosphor giftig durch seine Flüchtigkeit und hat in der ersten Zeit seiner Einführung in die Zündholzindustrie sichtbare Verheerungen unter den Arbeitern angerichtet, die aber in neuerer Zeit in Folge geeigneter Ventilation der Arbeitsräume nicht mehr wahrzunehmen sind. Trotz der

1) Jahresbericht 1858 p. 647.

2) Jahresbericht 1859 p. 704.

3) In Oesterreich werden (vergl. den österreichischen Specialkatalog der internationalen Ausstellung des Jahres 1862 p. 18) jährlich 15,000 Klaftern Holz zu Holzdraht verarbeitet und daraus 150,000 Centner Zündhölzer erzeugt. Im Jahre 1860 wurden für 2,647,000 fl. Zündhölzer ausgeführt. Das Emporblühen der österreichischen Zündholzindustrie verdankt man besonders drei Männern, nämlich Stephan Romer, Johann Preshel und A. M. Ritter von Pollack. Ersterer verbesserte die mechanische Herstellung der Holzdrähte, Preshel die Zündmasse, letzterer eröffnete das Absatzgebiet für österreichische Zündwaaren.

bekannten Untersuchungen von E. von Bibra und Geist[1]) und der Beobachtungen Sievekings[2]) gebricht es zur Zeit noch an genügenden Erklärungen, denn die Krankheiten der Kinnlade, wie sie in den Zündholzfabriken vorkamen, fehlen vollständig in den Fabriken, wo der Phosphor erzeugt wird und wo die Arbeiter zuweilen solche Massen von Phosphordampf einathmen, dass im Dunkeln ihr Athem leuchtend erscheint![3])

In der zweiten Richtung ist der Phosphor giftig, indem er, schon in sehr kleiner Menge in den Organismus gebracht, tödtlich wirkt. Und in der That hat das letzte Jahrzehnd eine auffallende Zunahme der Phosphorvergiftungen mit sich geführt. In dieser Eigenschaft des Phosphors culminiren alle Gründe, die gegen die Anwendung des Phosphors zur Zündholzfabrikation vorgebracht werden können.

Unter diesen Verhältnissen erschien die Entdeckung des rothen Phosphors als eine Form, in welcher mit Beibehaltung der Vorzüge des gewöhnlichen Phosphors etwa die Nachtheile, die mit seinem Gebrauche verbunden waren, ausgeschlossen sind, als eine Wohlthat für die Menschheit, welcher sich die Regierungen und Industriellen mit Enthusiasmus zuwandten. Von den vielen Hoffnungen, die man auf die Anwendung des rothen Phosphors in der Zündholzfabrikation gesetzt hatte, sind allerdings bis jetzt nur wenige realisirt worden. Dennoch hat es nach den Ergebnissen der Pariser Industrieausstellung des Jahres 1867 den Anschein, als wenn dem rothen Phosphor eine grosse Mission in der Entwickelungsgeschichte der Zündrequisitenindustrie beschieden sei.

§. 281.

Die Fabrikation der Reibzündhölzer.

Die Fabrikation der phosphorhaltigen Reibzündhölzchen zerfällt in
1) die Herstellung der Holzdrähte,
2) die Bereitung der Zündmasse,
3) das Betupfen, Trocknen und Verpacken derselben.

1) Die Herstellung der Holzdrähte. Als Holz dient Weisstannen-, Fichten-, Aspen-, seltener Föhrenholz, zuweilen auch Buchen-, Linden-, Birken-, Weiden-, Pappel- und Cedernholz. Die Zündhölzer sind entweder vierkantig (mit mehr oder minder ausgebildeten Seitenflächen) oder rund, im letzteren Falle sehr regelmässig und glatt. Die viereckigen stellt man am einfachsten, aber auch am wenigsten

1) E. v. Bibra und Geist, Die Krankheiten der Arbeiter in Phosphor-Zündholzfabriken, Erlangen 1847.

2) A. W. Hofmann's Bericht im amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung des Jahres 1851, Berlin 1853 Bd. III p. 536.

3) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 775; 1867 p. 792.

schön durch Zerspalten von würfelförmigen Holzklötzchen dar, welche die Länge eines einzelnen Hölzchens haben. Die Spaltmaschine wird entweder mittelst eines einzigen Schneidemessers, welches sich an einem Hebel befindet und mit diesem auf- und niederbewegt wird, wobei nach jedem Schnitte der Holzwürfel um die Dicke eines Hölzchens fortgerückt, nach Vollendung einer Reihe paralleler Spaltungen aber die ganze dadurch entstandene Masse von Blättern zusammengefasst und durch eine neue Reihe von Schnitten rechtwinklig gegen die ersten, in Stäbchen zertheilt wird. Oder man bringt mehrere Spaltmesser in fester Stellung an und bewegt das Holz gegen dieselben heran.

Das Spalten ist in Deutschland überall der von Stephan Romer[1]) in Wien gemachten Erfindung des Hobelns gewichen, wodurch mit Leichtigkeit zierlich geformte runde Stäbchen entstehen. Das Instrument ist eine Art Hobel, dessen Eisen von dem gewöhnlichen Hobel darin abweicht, dass es statt der Schärfe eine horizontale Umbiegung enthält, welche horizontal mit drei, vier oder fünf neben einander befindlichen Löchern durchbohrt ist und zwar so, dass die vorderen Ränder der Löcher zugeschärft sind. Es hat sich in der Praxis gezeigt, dass die Hobel mit nur drei Löchern die geeignetsten sind. Wird der Hobel mit einer gewissen Kraftanstrengung auf dem der Breite des Hobeleisens entsprechenden schmalen Rande eines etwa 1 Meter langen Brettes von geradfaserigem astfreiem Tannenholz fortgeschoben, so dringt der Hobel in das Holz ein und es bilden sich so viele Stäbchen, als der Hobel Löcher enthält. Ist auf diese Weise eine Schicht Stäbchen gewonnen, so wird die Oberfläche des Brettes mit einem gewöhnlichen Hobel glatt gehobelt, hierauf wendet man wieder den Zündholzhobel an u. s. f. Zum Zerschneiden der Hölzer nach der Länge dient eine Maschine, aus einem schmalen, etwa 6 Centim. breiten Troge bestehend, der zum Hindurchlassen des Messers der Quere nach durchschnitten ist. In diesem Durchschnitt bewegt sich das an einem Hebel sitzende scharfe Messer auf und ab und wirkt nicht sowol schneidend als drückend. Ein geübter Arbeiter liefert in einem Tage 400,000 bis 450,000 Hölzchen. Ein gleichzeitig mit Romer's Vorrichtung aufgetretener Hobel ist der von Anthon[2]) in Darmstadt, der in Südwestdeutschland mit grosser Schnelligkeit Eingang fand. Das Aushobeln der Hölzchen ist häufig wieder ein abgesonderter Industriezweig geworden. Man fertigt in den Waldgegenden (so z. B. im bayerischen und böhmer Walde, im Odenwalde, in Schweden und Norwegen) dieselben in grossen Quantitäten und liefert sie an die Zündholzfabriken, welche sich nur auf ihre Vollendung, Ausrüstung und Verpackung beschränken.

1) Nach C. Kohn (Verhandlungen des niederösterreichischen Gewerbevereins 1862 p. 314) ist Heinrich Weilhöfer, Modellschreiner an der Wiener Universität, der Erfinder des Zündholzhobels.

2) Jahresbericht 1866 p. 748.

Anstatt mittelst Handarbeit hat man die Anfertigung runder Hölzer auch mittelst Maschinen ausgeführt. So construirte Pelletier in Paris schon um das Jahr 1820 eine Hobelmaschine von folgender Einrichtung: Auf einem Tische wird ein 36 Centim. langer, 9 Centim. breiter Hobel mittelst Krummzapfen und Lenkstange vor- und rückwärts geschoben, wobei er über das unter ihm befindliche, von selbst sich zur gehörigen Höhe hebende Holzstück hingeht. Der Hobel enthält ein vertikal stehendes, unten mit 24 spitzigen, wie kleine Messer gespalteten Zähnen versehenes Eisen; hinter diesem aber ein breites gewöhnliches Hobeleisen. Auf jeden Hobelstoss macht das erste Eisen 24 parallele Schnitte in die Holzfläche und das nachkommende zweite stösst ein Blättchen von bestimmter Dicke ab, welches vermöge jener Schnitte ohne Weiteres in schmale Streifen oder Blättchen zerfällt. Auf grössere quantitative Leistungen berechnet ist die Maschine von Cochot (1830). Hier werden auf der äusseren Peripherie eines eisernen Rades von 1 Meter Durchmesser dreissig Holzklötze von der Länge eines Zündhölzchens befestigt; bei der Umdrehung des Rades geht ein Klotz nach dem andern an einer mit Stahlklingen besetzten kleinen Walze vorüber, welche — wie bei der vorhergehenden Maschine das gezahnte Hobeleisen — die parallelen Schnitte macht; unmittelbar darauf schneidet eine unbewegliche gerade Messingklinge ein Blättchen von dem Holze ab, welches bereits in Stäbchen zertheilt erscheint. Einige Aehnlichkeit damit, was die Wirkungsweise anlangt, hat die Maschine von Jeunot, die im Jahre 1840 in Frankreich patentirt wurde.

Nach dem Principe des Handhobels construirte Neukrantz in Berlin im Jahre 1845 eine Maschine, bei welcher 16 bis 20 Hölzchen zugleich entstehen, indem mittelst eines Schlittens das Holz unter den festliegenden Röhrcheneisen durchgezogen wird. Eine interessante Anwendung dieses Mittels hat aber Krutzsch zu Wünschendorf im Königreich Sachsen (1848) gemacht, indem er eine Stahlplatte benutzte, welche mit einer grossen Anzahl (gegen 400) möglichst dicht beisammenstehenden Löchern durchbohrt ist. Ein Holzstück wird durch eine starke Presse in der Richtung seiner Fasern gegen diese Platte gedrückt, deren Löcher an dieser Seite scharfrandig sind, dann schliesslich mittelst eines Zangenapparates hindurchgezogen und so in runde Stäbchen zertheilt. Ein Holzstab von 3 Centim. Breite und Dicke giebt 400 Stäbchen, welche aus 1 Meter Länge jeder 15 Zündhölzchen liefern. Die Erzeugung der 6000 Stück dauert etwa zwei Minuten. — Eine andere Maschine von Andree u. Co. in Magdeburg wirkt mehr hobelartig, in der Weise aber, dass drei hinter einander befestigte, also nach einander zur Wirkung kommende Eisen die runden Stäbchen hervorbringen, indem das vordere nur vorarbeitet, das zweite die eine Hälfte, das dritte die andere Hälfte des Cylinders erzeugt. Eine Maschine vom Mechanikus C. Leitherer in Bamberg (1851), welche nach Art der

Handarbeit mit röhrenförmigem Hobeleisen wirkt und Fallhobelmaschine genannt worden ist, besteht aus einem horizontalen Kasten, in welchem die zugerichteten Blöcke des Rohholzes stehend, d. h. mit vertikaler Richtung der Fasern, eingesetzt werden und worin sie nach jedem Hobelstoss um die Dicke eines Zündhölzchens durch einen Mechanismus vorgeschoben werden; vor diesem Kasten befindet sich ein vertikales Gestell, in welchem der Fallhobel sich auf und ab bewegt. Ein Schwungrad, welches mittelst Riemen an den Wellbaum eines Mühlrades angehängt wird, bewerkstelligt die gleichförmige Wirkung der Maschine. Der Fallhobel besteht aus vier Stosseisen, deren jedes 8 oder 10 Röhrchen enthält. Jede Minute erfolgen bei mässigem Gange 45 Fallstösse und dadurch 810 — 830 Hölzchen mit 45 Fehlspänen (Zündspänen).

Seit einigen Jahren macht die Hobelmaschine von Wrana[1]) viel von sich reden. Diese Maschine ahmt wie jene von Neukrantz das Hobeln mit der Hand nach, aber weit vollkommener, da der Hobel hier nicht fix, sondern durch die Hände des Arbeiters gehalten, somit federnd angebracht ist. Seine Stütze findet er jedoch an einer Leiste, welche quer über die Maschine läuft und je nach der Höhe des Holzstückes, das unter derselben durchgeht, bald gehoben, bald gesenkt werden kann. Der Kunstgriff, eine Leiste als Stützpunkt für den mit der Hand gehaltenen Hobel anzubringen, macht es möglich, verzogenes, ungleiches Holz ebenso rein als mit der Hand zu hobeln. Der Stoss, welchen der Hobler sonst ausüben muss, um Drähte von der Länge des Holzes zu erzeugen, wird von der Maschine erzielt und der Arbeiter hat eben nur den Hobel kräftig zu halten und ihm die gehörige Lage zu geben. Nach demselben Princip ist es auch möglich, Stäbchen von sehr verschiedenem Querschnitt zu hobeln, z. B. Rahmenstäbchen, Federhalter u. dgl. Das Wesentliche der Erfindung Wrana's ist die Verwendung der Leiste als Stützpunkt für den Hobel, mag dieselbe wie immer geformt sein. Ohne dieses ist ein Hobeln des Holzes nach der Faser (ausser aus freier Hand) kaum möglich.

Bei der in jüngster Zeit von Long[2]) construirten Holzdrahtschneidemaschine wird das Schneiden in der Art bewirkt, dass man Holzblöcke auf einen horizontal beweglichen Schlitten zwischen Walzenpaaren festhält (wobei die Faserrichtung des Holzes mit der Axe der Walzen parallel läuft) und den Schlitten zuerst an einer Anzahl kleiner Messer vorbeiführt, welche in Abständen gleich der Breite der zu erhaltenden Zündhölzchen angeordnet sind, also in den Block eine Anzahl entsprechender Schnitte vollführen, worauf ein vertikal bewegliches Messer einen Span von der Breite des Holzes abschneidet, aber in Folge

1) Jahresbericht 1865 p. 776.
2) Jahresbericht 1867 p. 790.

des vorherigen Einschneidens der kleinen Messer in einzelne Stäbchen (Holzdrähte) zerfällt.

§. 282.

2) Die Bereitung der Zündmasse geschieht auf folgende Weise: Der Leim oder das Senegalgummi, überhaupt das Bindemittel, wird mit einer kleinen Menge Wasser bis zur Consistenz eines dünnen Syrups aufgelöst, bis auf 50° erwärmt und dann der Phosphor nach und nach eingerührt und mit dem Rühren fortgefahren, bis aller Phosphor zu einer weissen salbenähnlichen Emulsion vertheilt ist. Zu dieser Masse setzt man hierauf die übrigen, vorher fein geriebenen Zusätze unter sorgfältigem Umrühren. Zur Erzeugung einer guten Zündmasse ist es unerlässlich, dass der Phosphor in der rechten Menge vorhanden sei. Zu viel Phosphor ist ebenso nachtheilig als eine zu geringe Quantität. Abgesehen von dem Umstande, dass ein zu grosser Phosphorgehalt die Zündmasse unnöthig vertheuert, macht er sie auch in einzelnen Fällen zum Entzünden des Schwefel- oder Stearinüberzuges und folglich auch des Hölzchens untauglich, da die durch die Verbrennung des Phosphors sich bildende Phosphorsäure sich an den zu entzündenden Theilchen absetzt und diese mit einem zarten glasartigen Ueberzug bedeckt, welcher genau so wie eine Wasserglasschicht das Ausbrechen der Flamme verhindert. Das beste Verhältniss scheint $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ Phosphor zu sein, vorausgesetzt, dass man die Masse auf die gewöhnliche Art durch Schmelzen des Phosphors in Leimlösung u. dergl. darstellt.

Eine weit geringere Quantität Phosphor ist jedoch zur Erzielung einer zweckentsprechenden Zündmasse ausreichend, wenn man den Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst der Mischung zusetzt, wobei der Schwefelkohlenstoff seiner grossen Flüchtigkeit wegen bald verdunstet und den Phosphor im höchst fein zertheilten Zustande zurücklässt. Bei der Leichtlöslichkeit des Phosphors in Schwefelkohlenstoff und dem billigen Preise des letzteren ist die von Wagner[1]) im Jahre 1855 eingeführte Anwendung des Schwefelkohlenstoffs selbst dann noch möglich, wenn man die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs verloren giebt. Mit der Benutzung der Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff ist ausserdem noch der Vortheil verbunden, dass man kalt arbeiten kann, indem man die Lösung einfach in die Mischung der übrigen Materialien einzurühren braucht[2]). Dass die Anwendung der Schwefelkohlenstofflösung wegen ihrer Feuergefährlichkeit und des vielleicht nachtheiligen Einflusses der Schwefelkohlenstoffdämpfe auf die Gesundheit der Arbeiter die grösste Vorsicht erheischt, ist selbstverständlich. C. Puscher hat

1) Jahresbericht 1855 p. 503.

2) A. W. Hofmann (vergl. Reports by the Juries, London 1863 p. 97) spricht sich äusserst günstig über mein Verfahren aus. W.

(1860) auf die vortheilhafte Verwendbarkeit des Schwefelphosphors und zwar des Phosphorsulfuretes P_2S statt des reinen Phosphors bei den Zündmassen aufmerksam gemacht. Er hat Zündmassen mit 3,5 Proc. Phosphorsulfuret bereitet und damit tadellose Zündhölzer erhalten.

Von den Metalloxyden, welche man der Zündmasse zusetzt, giebt man gegenwärtig einem Gemenge von braunem Bleisuperoxyd mit Salpeter, oder einem Gemenge von ersterem mit salpetersaurem Bleioxyd, durch Verreiben der Mennige mit Salpetersäure in der Wärme und Liegenlassen der Masse durch mehrere Wochen erhalten, den Vorzug. Als Bindemittel wendet man, wie bereits oben gesagt, Leim, Gummi oder auch Dextrin an; ersterer sollte beseitigt werden, weil er meist nur verkohlt und die vollständige Verbrennung der Masse verhindert. Vielleicht liesse sich eine geeignete verdünnte Collodiumlösung, vielleicht auch ein Gemenge von Sandarakpulver und einem ähnlichen Harze mit Benzol als Bindemittel verwenden.

Als Beispiele der Zusammensetzung der Zündmassen mögen folgende Vorschriften angeführt werden (wobei nicht zu vergessen ist, dass die bewährten Recepte zur Bereitung einer entsprechenden Zündmasse von der Fabrik geheim gehalten werden):

I.

Phosphor	1,5 Th.	
Senegalgummi	3,0 ,,	
Kienruss	0,3 ,,	
Mennige	5,0 ,,	Das Gemisch beider eingetrocknet — nun faktisch ein Gemenge von Bleinitrat mit Bleisuperoxyd, unter dem Namen oxydirte Mennige.
Salpetersäure von 40° B.	2,0 ,,	

II.

Phosphor	8,0 Th.	in der nöthigen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst.
Leim	21,0 ,,	
Bleisuperoxyd	24,0 ,,	
Kalisalpeter	24,0 ,,	

III.

Phosphor	3,0 Th.
Senegalgummi	3,0 ,,
Bleisuperoxyd	2,0 ,,
feiner Sand u. Smalte	2,0 ,,

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass die Zündmasse noch vielfacher Verbesserungen fähig ist.

§. 283.

3) Das Betupfen und Trocknen der Hölzchen. Um die Hölzchen an dem einen Ende mit Schwefel und mit der Zündmasse überziehen zu können, müssen sie in hinreichender Entfernung von einander befestigt sein. Hierzu dienen kleine Brettchen von etwa 0,3 Meter Länge und 10 Centim. Breite, deren obere Seite der Quere nach mit

50 rinnenförmigen Vertiefungen versehen ist, von solcher Breite und Tiefe, dass gerade ein Hölzchen hineingeht (Fig. 152). Eine Arbeiterin legt in jede Furche des Brettes ein Hölzchen, legt dann ein zweites Brettchen darauf, dessen untere Seite zum Festhalten der Hölzchen zwei aufgeleimte Flanellstreifen enthält, dessen obere Seite aber wieder zur Aufnahme einer neuen Reihe Hölzchen gefurcht ist. Um den so entstehenden Stapel zusammenzuhalten, haben die Brettchen nahe an jedem

Fig. 152.



Fig. 153.

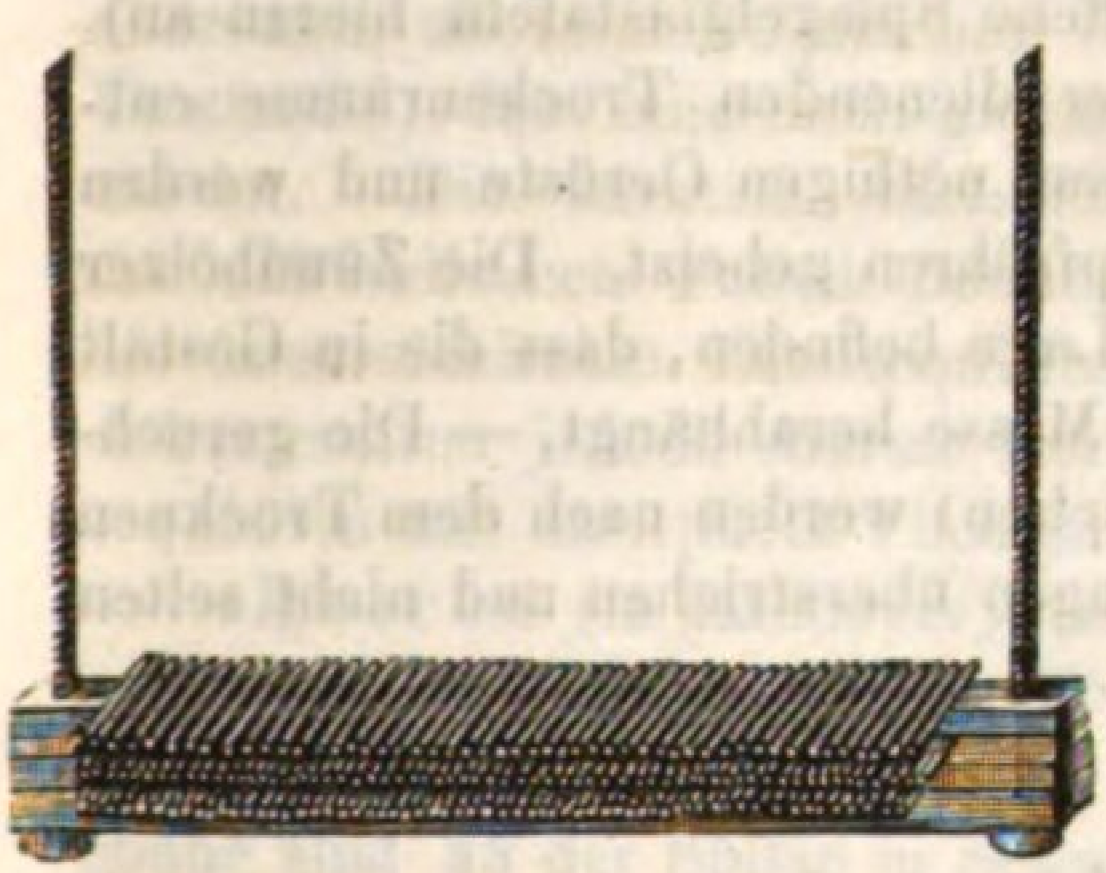


Fig. 154.



Ende ein rundes Loch; durch die Löcher schiebt man Stangen, die an dem obern Ende Schraubengewinde erhalten. Man schraubt die Brettchen fest, sobald 20—25 derselben über einander gelagert sind, nachdem die vorderen Enden der Hölzchen durch Aufstossen auf eine gerade Fläche in eine Ebene gebracht sind (vergl. Fig. 153 und 154). Eine Arbeiterin steckt, je nachdem sie mehr oder minder geübt ist, täglich in 10 Arbeitsstunden 15—25 Rahmen oder Pressen, wovon jeder Rahmen 2500 Hölzchen enthält. Neuerdings hat man sich bemüht, die Arbeit des Hölzchensteckens mittelst Maschinen verrichten zu lassen. Mit der von O. Walch in Paris (1861) construirten Maschine steckt ein Knabe in einer Tagesarbeit von 10 Stunden 500,000 bis 600,000 Zündhölzchen.

Der zum Schwefeln der Hölzer bestimmte Schwefel wird in einem flachen vierseitigen Kasten, in dessen Mitte, möglichst horizontal, ein völlig ebener Stein liegt, durch ein gelindes Feuer flüssig erhalten. Man bringt so viel Schwefel in den Kasten, dass der flüssige Schwefel fortwährend etwa 1 Centim. hoch die Platte bedeckt, in welchen man die Enden sämmtlicher in einen Rahmen eingespannter Hölzchen eintaucht, so dass sie auf den Stein aufstossen, und schleudert, nach dem

Herausnehmen, den Ueberschuss des anhängenden Schwefels in den Kasten zurück.

Bei feineren Hölzchen ersetzt man den Schwefel durch Stearinsäure oder Paraffin, welche jedoch nicht, wie der Schwefel, die Oberfläche bedecken, sondern das Holz ganz durchtränken sollen. Zu dem Ende taucht man die scharf getrockneten Hölzchen in die geschmolzene und stark erhitzte Fettmasse und lässt ihnen dabei die nöthige Zeit, sich zu erwärmen und das Fett durch Capillarität aufzufangen.

Das Auftragen der Zündmasse (Betupfen) geschieht auf dieselbe Weise wie die des Schwefels, nur befindet sich die Phosphormischung in dünner Schicht gleichmässig ausgebreitet auf einer völlig horizontal liegenden Steinplatte (gewöhnlich Solenhofer Kalkstein, zuweilen wendet man auch mattgeschliffene Spiegelglastafeln hierzu an).

Die zum Trocknen der Hölzer dienenden Trockenräume enthalten die zum Aufhängen der Rahmen nöthigen Gerüste und werden am besten durch ein System von Dampfröhren geheizt. Die Zündhölzer sollen sich dabei in solcher vertikaler Lage befinden, dass die in Gestalt eines Tröpfchens am Ende befindliche Masse herabhängt. — Die geruchlosen Zündhölzchen (Salon- oder Irishölzchen) werden nach dem Trocknen der Zündmasse mit gefärbten Harzlösungen überstrichen und nicht selten zuletzt mit Collodiumlösung überzogen.

§. 284.

Die Antiphosphorfeuerzeuge.

Die sogenannten Antiphosphorfeuerzeuge sind im Jahre 1848 von Böttger in Frankfurt a. M. erfunden und dann von Fürth in Schüttenhofen, Lundström in Jönköping (Schweden), Coignet in Paris (unter dem Namen Allumettes hygiéniques et de surété au phosphore amorphe), von de Villiers und Dalemagne in Paris (unter der Benennung Allumettes androgynes oder Zwitterzündhölzchen), von Forster und Wawra etc. industriell ausgebeutet worden. Man kann sie eintheilen α) in solche, die sich des amorphen Phosphors (der Streichfläche einverleibt) bedienen, und β) in solche, bei denen in der That Zündmasse wie Streichfläche phosphorfrei sind.

Die Zündrequisiten der ersteren Kategorie bestehen 1) aus Zündhölzchen, deren Zündmasse keinen Phosphor enthält, sondern nur in einer mit einem Bindemittel angemachten Mischung von Schwefelantimon und Kaliumchlorat besteht, und 2) aus amorphem Phosphor, welcher unter Zusatz eines rauhen, die Reibung vergrössernden Körpers mit Leim gemengt auf Pappe oder Holz oder, wie bei den Pariser Zwitterzündhölzchen, an das entgegengesetzte Ende des Zündhölzchens befestigt

ist. Die Reibfläche besteht aus einer Mischung von 9 Th. amorphem Phosphor, 7 Th. Schwefelkies, 3 Th. Glas und 1 Th. Leim. Die Zündhölzchen entzünden sich durch Reibung an jener Reibfläche sehr leicht, aber nicht an andern rauhen Flächen, weshalb sie der Gefahr zufälliger Entzündung nicht unterliegen. So sinnreich nun die Antiphosphorfeuerzeuge auch sind, so hat es denselben doch ungeachtet ihres billigen Preises nicht gelingen wollen, die gewöhnlichen Streichhölzer gänzlich zu verdrängen. Der Grund davon liegt ziemlich nahe. Einmal ist das Hölzchen für sich nicht im Stande, Feuer zu erzeugen, es gehört dazu die präparirte Streichfläche, die, wie sich gezeigt hat, nach kurzem Gebrauche durch die Phosphorsäure, welche sich während des Reibens bildet, feucht und dadurch gänzlich unbrauchbar wird. Bei der Benutzung von 100 Hölzchen wird man im günstigsten Falle zwei, meistens aber mehr als zwei Reibflächen verwenden müssen, abgesehen von dem Umstande, dass eine nicht geringe Anzahl von Hölzchen sich nicht entzündet. Die wirklich vortrefflichen Säkerhets-Tändstickor der schwedischen Fabrik Jönköping, deren Fabrikate in Deutschland die österreichischen Zündrequisiten bereits vollständig verdrängt haben, dokumentiren jedoch enorme Fortschritte in der Fabrikation der Zündrequisiten mit amorphem Phosphor.

Heeren (in Hannover) berichtete vor einigen Jahren über neu erfundene Feuerzeuge von v. Weyhe. Die Zündhölzer, in Gestalt dünner, etwa $^1/_3$ Zoll breiter, am unteren Ende zugespitzter Tannenholzspäne sind an der Spitze in Schwefel getaucht und mit einer den Antiphosphor-Reibzündern ähnlichen Zündmasse versehen. Auf dem Boden einer Holzbüchse wird ein etwa $^3/_4$ Zoll breiter spiralförmig gewundener Holzspan oder auch ein Streif von starkem Papier befestigt, dessen oberer Rand etwa 1 Linie dick mit einer Mischung von amorphem Phosphor, Salpeter, Braunstein und Schwefelantimon bestrichen ist. Innerhalb der Windungen dieses spiralförmig fest aufgewundenen, an den Boden der Büchse angeleimten Holzspanes sind die Spitzen der Zündhölzer dergestalt eingelegt, dass die Zündmasse, welche eine tropfenförmige Verdickung bildet, sich ein wenig unterhalb des Zündrandes, mithin mit der Reibfläche in keiner Berührung befindet. Die Zündhölzer sitzen demnach in der Büchse fest und erfordern zum Herausziehen eine ziemliche Kraftanstrengung. So wie dies der Fall ist und die Zündmasse an der benachbarten schmalen Reibfläche sich reibt, findet die Entzündung statt und es bedarf daher, um Feuer zu haben, nichts weiter als ein Zündhölzchen fest anzufassen und aus der Büchse zu ziehen. Heeren nennt diese Zündzeuge einen bedeutenden Fortschritt im Gebiete der Streichzündapparate. Sie haben jedoch, wie vorauszusehen war, keinen Eingang gefunden.

Eine grosse Wichtigkeit scheinen die „giftfreien Zündhölzchen“ von B. Forster und F. Wawra in Wien erlangen zu sollen. Bei

ihnen ist der amorphe Phosphor unmittelbar mit der Zündmasse in dem Zündholzköpfchen vereinigt, so dass diese Hölzchen sich gleich den gewöhnlichen Phosphorhölzern an jeder beliebigen Reibfläche — wiewol, da sie Kaliumchlorat enthalten, nicht ganz geräuschlos — entzünden.

Von den Reibzündhölzchen der zweiten Kategorie, die keinen Phosphor enthalten und auch keiner phosphorhaltigen Zündfläche bedürfen, sind zu erwähnen die aus der Fabrik von Kummer und Günther in Königswalde bei Annaberg in Sachsen, deren Masse nach einer Analyse von Wiederhold aus

Kaliumchlorat	8 Th.
grauem Schwefelantimon	8 „
oxydirter Mennige	8 „
Senegalgummi	1 „

besteht. Oxydirte Mennige ist ein variables Gemisch von Bleisuperoxyd, Bleinitrat und unzersetzter Mennige. Die von Wiederhold[1]) in Cassel im Jahre 1861 vorgeschlagene sehr beachtenswerthe und vielfach nachgeahmte Zündmasse ist zusammengesetzt aus

Kaliumchlorat	7,8 Th.
Bleihyposulfit	2,6 „
arabischem Gummi	1,0 „

Unter allen bis jetzt bekannten phosphorfreien Zündmassen ist die Wiederhold'sche Masse die vorzüglichste.

Neuerdings hat R. Peltzer[2]) auf die Anwendbarkeit des Kupfer-Natrium-Hyposulfits zur Herstellung einer phosphorfreien Zündmasse aufmerksam gemacht.

Endlich sind die Versuche H. Fleck's[3]) nicht unerwähnt zu lassen, das Natrium zur Herstellung von Zündrequisiten zu verwenden[4]).

§. 285.

Die Reibzündkerzchen.

Die Reibzündkerzchen (allumettes bougies) haben statt des Holzdrahtes einen dünnen Wachsstock, welcher in der Weise angefertigt wird, dass man mehrere, etwa vier Baumwollfäden neben einander liegend durch eine geschmolzene Mischung von 2 Th. Stearinsäure und 1 Th. Wachs oder Paraffin zieht und hierauf, sobald die Masse erstarrt, jedoch noch warm ist, durch ein Zieheisen führt, das die überschüssige Masse abstreift. Mittelst einer Schneidemaschine werden alle Kerzchen

1) Jahresbericht 1861 p. 719; 1868 p. 826.

2) Jahresbericht 1863 p. 769.

3) Jahresbericht 1868 p. 820.

4) Zahlreiche Vorschriften zur Bereitung phosphorfreier Zündmassen giebt der österreichische Bericht über die Pariser Ausstellung von 1867, Wien 1869 VI p. 400.

in bestimmte Längen geschnitten, mit der entzündlichen Masse versehen und in Schächtelchen gebracht.

Die von Zulzer construirte Maschine zum Abschneiden der Kerzen und zugleich zum Einspannen hat folgende Einrichtung. Die Dochte werden auf eine Trommel aufgewickelt, von hier durch zwei gefurchte Speisewalzen fortgezogen und durch entsprechende Furchen in einem Brette fortgeführt. Diese Walzen und Leitfurchen haben die Bestimmung, die Enden der Dochte in entsprechende Löcher einer beweglichen, vertikal aufgestellten Platte einzuführen, die mit einem Messerapparate in Verbindung steht, um die Kerzen, sobald sie bis zur gehörigen Länge durch die Löcher gegangen sind, abzuschneiden. Da sich das Messer an der Seite des Eintrittes befindet, so bleiben nach erfolgtem Schnitt die Kerzen mit einem kleinen Theile ihrer Länge in den Löchern sitzen. Eine mechanische Vorrichtung hebt nun die Platte so weit, dass eine zweite Löcherreihe vor die Leitfurchen kommt und sich mit Kerzen füllt. Ist auf diese Weise die ganze Platte gefüllt, so ersetzt man sie durch eine andere, während die gefüllten Platten sofort in die Zündmasse getaucht und in den Trockenraum gebracht werden. Die Reibzündkerzchenindustrie hat sich in Oesterreich und in Marseille concentrirt. Letztere Stadt hat gegenwärtig so zu sagen das Monopol dieses Industriezweiges für einen grossen Theil von Centraleuropa.

XII. Die Salpetersäurefabrikation.

§. 286.

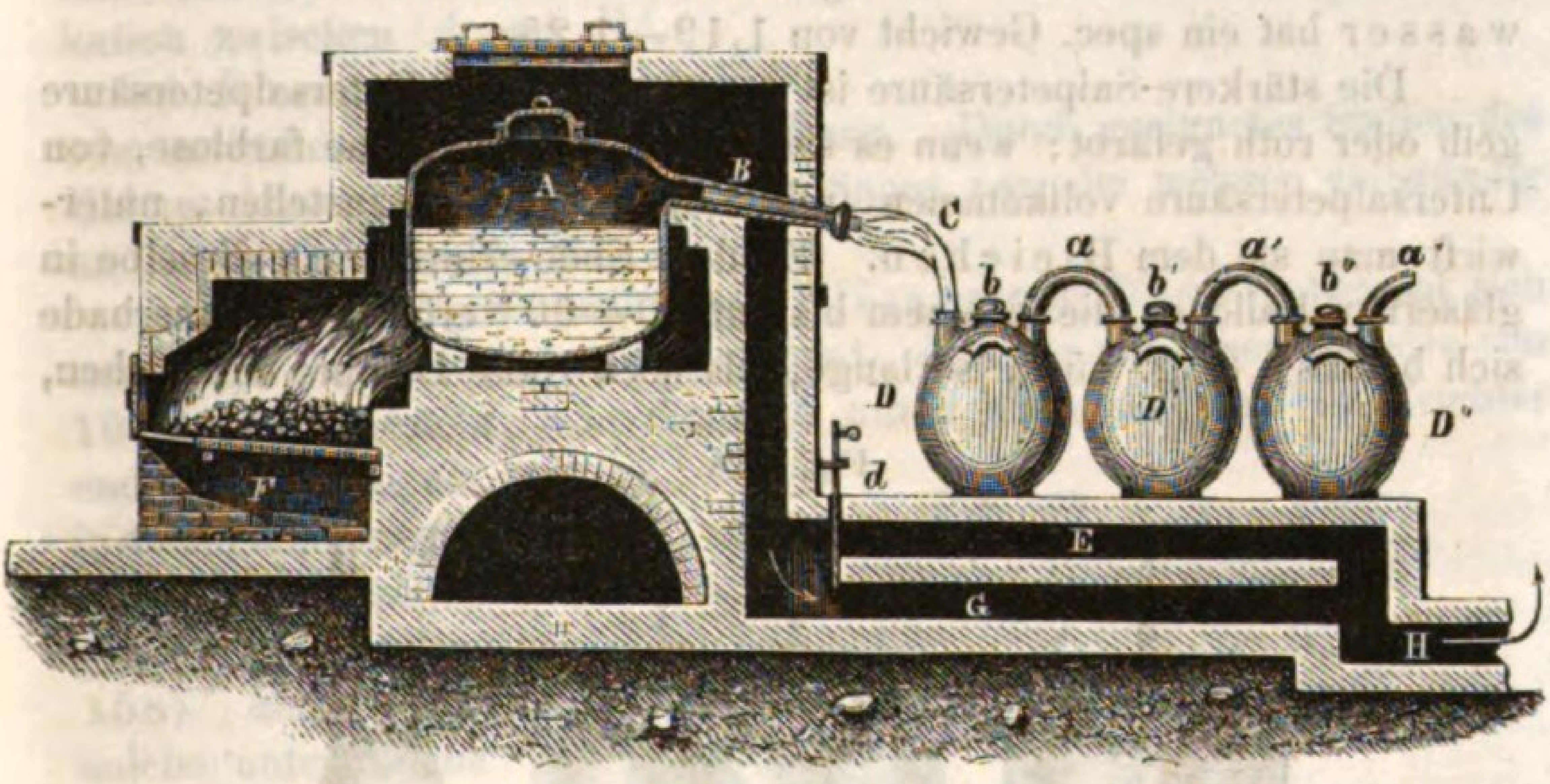
Die Salpetersäure (azide azotique, acide nitrique, *azotic acid, nitric acid*) oder das Scheidewasser (eau forte), so genannt, weil man sich früher dieser Säure zum Scheiden des Goldes vom Silber bediente, besteht aus wasserfreier Salpetersäure und Wasser (NO_5, HO) nach der älteren Anschauungsweise, nach der neueren aus Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure vertreten ist $\left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ (nach der modernen Chemie ist Salpetersäure Hydronitrat HNO_3, worin $O = 16$). Man gewinnt sie aus dem Kalium- oder Natriumnitrat. In früherer Zeit erhitzte man behufs der Darstellung der Salpetersäure Salpeter mit Thon oder mit Eisenvitriol; in beiden Fällen entwich die Salpetersäure des Salpeters, im ersteren Falle blieb kieselsaures Thonerde-Kali, im zweiten Kaliumsulfat gemengt mit Eisenoxyd (Colcothar) zurück. Seitdem der Preis der Schwefelsäure ein so überaus niedriger geworden ist, zersetzt man allgemein den Salpeter durch diese Säure. Nimmt man in der Salpetersäure die Existenz von Wasser an, so besteht dieselbe im höchst concentrirten Zustande in 100 Theilen aus

Salpetersäure	85,7
Wasser	14,3
	100,0

Man stellt die Salpetersäure fabrikmässig dar, indem man in einen gusseisernen Kessel *A* (Fig. 155) durch die obere Oeffnung das salpetersaure Salz (Kalium- oder Natriumnitrat) einführt und mit Hülfe eines Trichters Schwefelsäure auf das Salz giesst, den Kessel verschliesst und durch eine mit Lehm ausgefütterte eiserne Röhre *B* mit dem gläsernen Retortenhalse *C* verbindet, der in die als Vorlage dienende steinerne Flasche *D* mündet. Die Flasche *D* steht durch ein Rohr mit einer zweiten ähnlichen Flasche *D'* in Verbindung, diese mit einer dritten u. s. f., in welcher die in der ersten Flasche nicht condensirten Dämpfe aufgefangen werden. Der Kessel wird durch den seitlich vorhandenen

Feuerherd erhitzt, die Verbrennungsgase entweichen durch den Rauchfang *GH*. Im Anfange der Operation ist der in dem Kanal vorhandene Schieber *d* niedergeschoben, so dass er den unteren Kanal schliesst; der Rauch geht dann durch *E* und erwärmt die Vorlagen *D*, *D'* und *D''*, was erforderlich ist, um ein Springen derselben durch die überdestillirende heisse Säure zu verhüten. Sobald die Destillation im Gange ist, stellt man den Schieber so, dass *E* geschlossen ist und die Verbrennungsgase nur durch den unteren Kanal *G* entweichen können.

Fig. 155.



Die in den ersten als Vorlage dienenden Flaschen enthaltene Salpetersäure ist für den Verkauf hinlänglich stark, während die späteren, in welche zur besseren Condensation der Dämpfe Wasser durch die Oeffnung *b*, *b'*, *b''* eingegossen worden war, eine schwächere Säure, das gewöhnliche Scheidewasser, enthalten.

Häufig wendet man zur Destillation der Salpetersäure die bekannten Galeerenöfen (vergl. Seite 604) an, wobei man die Salpetersäure aus gläsernen Retorten destillirt. Beabsichtigt man chemisch reine Salpetersäure darzustellen, so stellt man die zuerst bei der Destillation übergehende Portion als salzsäurehaltig bei Seite.

Die anzuwendenden Quantitäten der Materialien betragen auf

30	Kilogr. Kalisalpeter	29	Kilogr. engl. Schwefelsäure,
17	„ Natronsalpeter	14,6	„ „ „

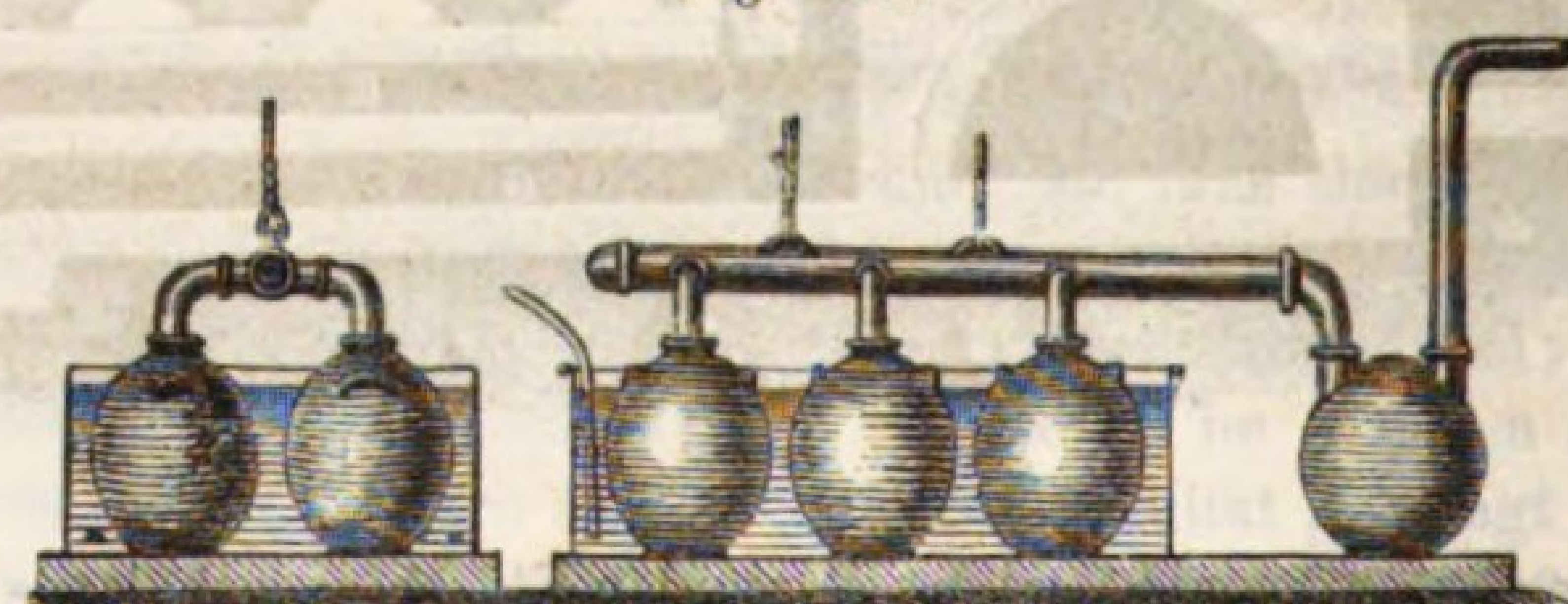
Das bei Anwendung von Natronsalpeter zurückbleibende Natriumbisulfat dient entweder zur Darstellung rauchender Schwefelsäure (vergl. Seite 556) oder mit Kochsalz geglüht zur Bereitung von Sulfat und von Salzsäure.

Die auf diese Weise erhaltene Salpetersäure ist das erste Hydrat NO_5,HO und erscheint als farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 1,55

spec. Gewicht und 80° C. Siedepunkt. An der Luft raucht sie, indem sie aus derselben Feuchtigkeit anzieht. Mit Wasser zusammengebracht, erhitzt sich die Salpetersäure und ihr Siedepunkt steigt. Eine Säure aus 100 Th. Salpetersäure (NO_5, HO) und 50 Th. Wasser bestehend, siedet erst bei 129°; bei weiterer Verdünnung erniedrigt sich der Siedepunkt, so dass beim Erhitzen einer verdünnten Salpetersäure über 100° zuerst Wasser mit etwas Salpetersäure übergeht, bis endlich der Siedepunkt nach und nach wieder bis auf 130° gestiegen ist, bei welcher Temperatur das doppelte Scheidewasser (von 1,35—1,45 spec. Gewicht) überdestillirt. Das gewöhnliche einfache Scheidewasser hat ein spec. Gewicht von 1,19—1,25.

Die stärkere Salpetersäure ist gewöhnlich durch Untersalpetersäure gelb oder roth gefärbt; wenn es sich darum handelt, eine farblose, von Untersalpetersäure vollkommen freie Salpetersäure darzustellen, unterwirft man sie dem Bleichen. Zu dem Ende erhitzt man dieselbe in gläsernen Ballons, die in einem bis auf 80—90° erhitzten Wasserbade sich befinden (Fig. 156), so lange, als noch rothe Dämpfe entweichen,

Fig. 156.



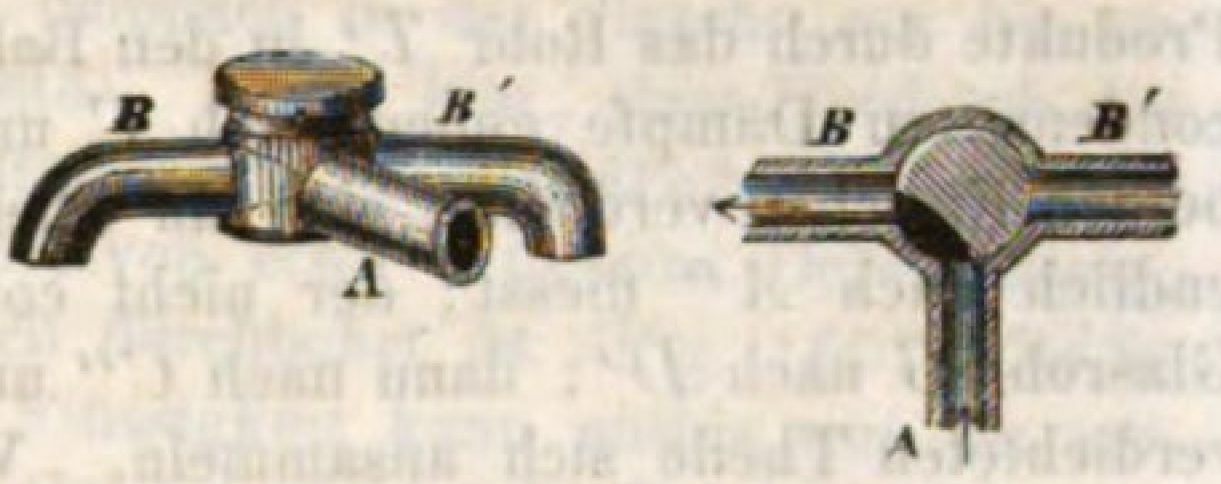
welche letztere man entweder in eine Schwefelsäurekammer leitet und sie sofort verwerthet oder sie durch ein Rohr ins Freie führt. Durch dieses Erhitzen wird zugleich die vorhandene Salzsäure in Gestalt von Chlor verflüchtigt. Von vielleicht vorhandener Schwefelsäure kann man die Salpetersäure durch Destillation über salpetersauren Baryt und von den letzten Spuren von Salzsäure durch Destillation über salpetersaures Silberoxyd befreien.

§. 287.

In der jüngsten Zeit sind in der Salpetersäurefabrikation Verbesserungen aufgetaucht, die sich theils auf die Umgehung des Bleichens, theils auf die Condensationsapparate beziehen. In erster Hinsicht ist eine in der Fabrik von Chevé in Paris übliche Vorrichtung anzuführen. Es ist dem Praktiker bekannt, dass die rothen Dämpfe bei der Fabrikation der Salpetersäure sich nur bei Beginn und gegen das Ende der Destillation bilden. Man braucht daher nur fraktionirt

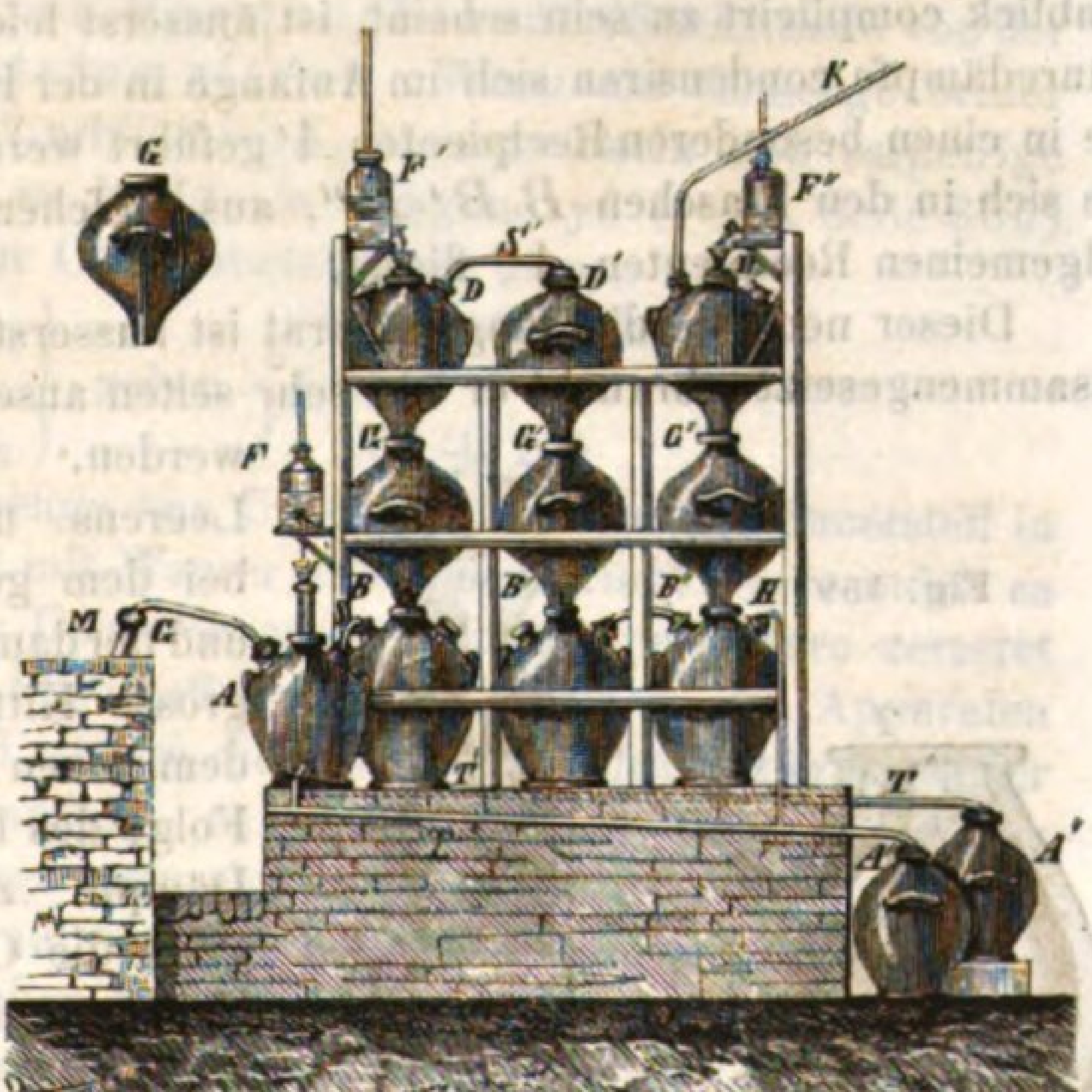
zu destilliren, um einerseits rothe Säure, andererseits weisse Säure zu erhalten, die, ohne der Bleichung zu bedürfen, sofort in den Handel gebracht werden kann. Zu dem Ende wendet man einen Hahn aus Steinzeug von der in Fig. 157 abgebildeten Form an, dessen Rohr A mit dem Destillirapparat in Verbindung steht, während die Rohre B und B' in verschiedene zum Auffangen bestimmte Ballons münden. Der Hahn ist so gebohrt, dass man nach Belieben die Communikation zwischen A und B', wobei B' abgeschlossen ist, oder zwischen A und B herstellen kann. Durch geeignetes Stellen des Hahnes kann man daher die rothe Säure von der weissen vollständig und kostenfrei trennen.

Fig. 157.



Die zweite Verbesserung von Plisson und Devers bezieht sich auf den Condensationsapparat, der hier aus einer Batterie von 10 Flaschen besteht, von denen 6 unten offen sind und in Trichter endigen, so dass sie in die Mündungen gewöhnlicher Flaschen passen. G (Fig. 158) zeigt eine solche unten offene Flasche. Aus dem hinter dem Mauerwerk M versteckten Cylinder geht ein Rohr aus Steinzeug, mit welchem ein zweimal gebogenes Glasrohr G in Verbindung steht, das in eine der drei Mündungen der ersten Flasche A führt. In dieser Flasche sammelt sich das zuerst Uebergehende, das was vielleicht übersteigt, und überhaupt alle Unreinigkeiten. Die Flasche A ist inwendig mit einem kleinen Rohr T versehen, das einen hydraulischen Verschluss bewirkt in der Weise, dass, wenn die Flüssigkeit in

Fig. 158.



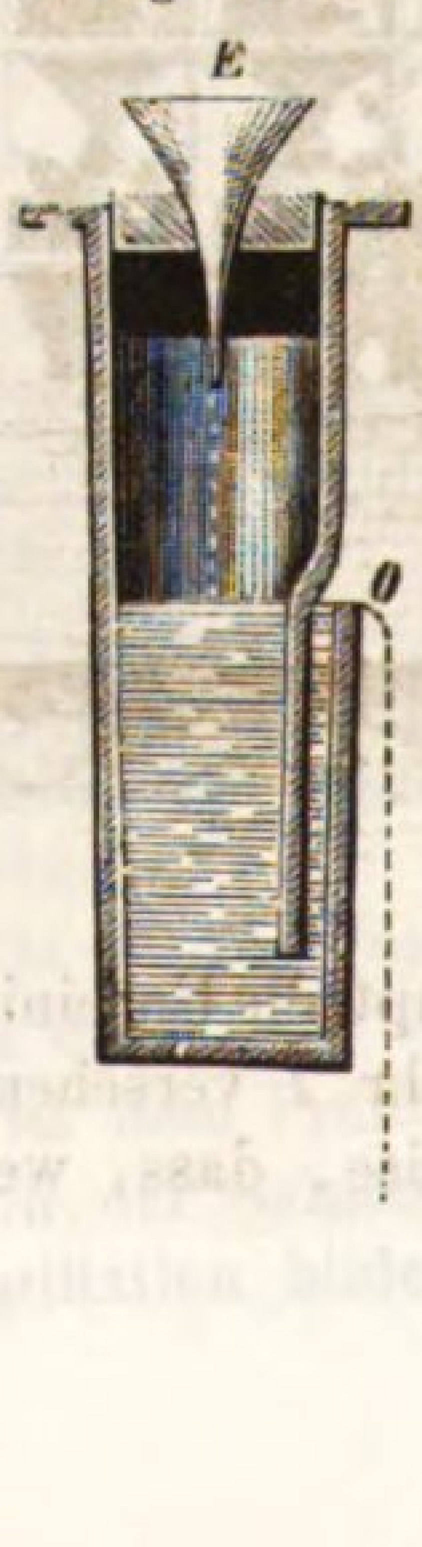
der Flasche eine Höhe von einigen Centimetern erreicht hat, der Ueberfluss durch das Rohr T in die gut verschlossene Flasche A' abfliesst. In der zweiten Mündung der Flasche A ist ein Trichter, durch welchen Wasser aus F in die Flasche A fliesst und die Condensation unterstützt. Durch das Glasrohr F gehen die Säuredämpfe in die Flasche B, welche ebenso wie die beiden Flaschen B' und B'' die in ihnen verdichteten Produkte durch das Rohr T' in den Ballon A'' führt. Die in B nicht condensirten Dämpfe gehen nach C und von da nach D; in diesen beiden Flaschen verdichtet sich ein Theil der Säure, der nach B und endlich nach A'' fliesst; der nicht condensirte Rest geht durch das Glasrohr G nach D'; dann nach C'' und endlich nach B', worin die verdichteten Theile sich ansammeln. Von da gehen die Dämpfe durch die Flaschen B'' C'' D'' und aus der letzten Flasche das, was noch nicht verdichtet ist, in den Rauchfang. Aus den Mariotte'schen Flaschen F' und F'' fliesst Wasser zu, was im Verein mit dem Wasser aus F die producirte Säure bis auf 36° B. (= 1,31 spec. Gewicht = 42,2 Proc. NO_5) verdünnt. Um jedem Druck in den Flaschen A' und A'' vorzubeugen, geht ein Rohr H und ein ähnliches H' (in der Abbildung weggelassen) von T und T' ab, um die nicht verdichteten Dämpfe in die Flasche B'' zu führen, wo sie sich mit dem nicht condensirten Reste vereinigen. — Der ganze Apparat, der auf den ersten Anblick complicirt zu sein scheint, ist äusserst leicht zu handhaben; die Säuredämpfe condensiren sich im Anfange in der Flasche A, aus welcher sie in einen besonderen Recipienten A' geführt werden, darauf verdichten sie sich in den Flaschen B B' B'', aus welchen das Produkt in den allgemeinen Recipienten A'' fliesst.

Dieser neue Verdichtungsapparat ist äusserst vortheilhaft. Einmal zusammengesetzt, braucht er nur sehr selten auseinander genommen zu werden. Die Handarbeit des Leerens und Zusammenfügens bei dem gewöhnlichen Apparate und der damit zusammenhängende grosse Kittverbrauch fallen bei dem neuen Apparate hinweg. In Folge des langen Weges, den die Dämpfe zurückzulegen haben, geht die Condensation vollständiger vor sich, wie die Ausbeute von 132—134 Kilogr. Säure von 36° auf 100 Kilogr. Salpetersäure beweist, während ältere Apparate nur 125—128 Kilogr. liefern.

Fig. 159.



Fig. 160.



Die innere Einrichtung der

Flaschen und der den hydraulischen Schluss bewirkende Hebetrichter ergiebt sich aus Folgendem. In jeder der Flaschen der unteren Reihe befindet sich ein gebogenes Rohr aus Steinzeug T (Fig. 159), dessen Mündung O ins Freie geht; eine spaltenförmige Oeffnung L stellt die Communikation zwischen der Flüssigkeit und dem Innern der Röhre her; die Flüssigkeit kann demnach in der Flasche nur bis zu einer gewissen Höhe sich ansammeln. Es ist klar, dass hierdurch die Flasche einen hydraulischen Schluss erhält. — Der Hebertrichter besteht aus einem steinernen Rohre von etwa 3 Centim. Durchmesser, dessen Seitenwand der Länge nach durchbohrt ist (Fig. 160); die in das Innere der Röhre gelangende Flüssigkeit kann mithin nur bis zur Oeffnung O steigen; sobald diese Höhe erreicht ist, fliesst die Flüssigkeit in demselben Verhältniss aus, als durch den Trichter E nachströmt.

§. 288.

Ausser durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kalium- oder Natriumnitrat, lässt sich Salpetersäure aus den Nitraten auch noch auf andere Art darstellen.

Von den vielen Vorschlägen in dieser Hinsicht seien einige der besseren angeführt:

1) Einwirkung von Manganchlorür (Rückstände von der Chlorbereitung) auf Natriumnitrat. Wenn ein Gemenge beider Salze bis auf etwa 230° erhitzt wird, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe ($NO_4 + O$) und es bleibt ein Manganoxyd (vergl. Seite 665) zurück, welches wieder zur Chlorentwickelung dienen kann:

$$\left.\begin{matrix} 5\,MnCl \\ \text{und} \\ 5\,NaO, NO_5 \end{matrix}\right\} \text{geben} \left\{\begin{matrix} (2\,MnO + 3\,MnO_2) \\ 5\,NaCl \\ 5\,NO_4 + 2\,O \end{matrix}\right.$$

Indem man das Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff in den Condensationsapparat mit Wasser zusammen bringt, verwandelt es sich in Salpetersäure; der Ueberschuss der Untersalpetersäure zersetzt sich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd. Wenn die in den Apparaten enthaltene Luft hinreichend ist, um die ganze Menge des letzteren wieder in Salpetersäure zu verwandeln, so wiederholt sich dieser Vorgang; wenn dagegen die Luftmenge unzureichend ist, so löst das Stickstoffoxyd sich in der Salpetersäure auf und der Ueberschuss desselben entweicht in die Luft. Aus zahlreichen Versuchen, welche Kuhlmann[1]) unter Benutzung von Thonretorten anstellte, hat sich ergeben, dass 100 Th. salpetersaures Natron nach diesem Verfahren im Mittel 125—126 Th. Salpetersäure von 35° liefern. Es ist dies nahezu dieselbe Ausbeute wie beim gewöhnlichen Verfahren (127—128 Proc.). Es wurden auch Versuche mit anderen Chlorüren, namentlich mit Chlorcalcium, Chlor-

1) Jahresbericht 1862 p. 239.

magnesium und Chlorzink angestellt, wobei ein entsprechender Vorgang eintrat, nämlich Salpetersäure, Chlornatrium und Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd gebildet wurden;

2) Einwirkung gewisser Sulfate auf salpetersaure Alkalisalze. Kuhlmann hat durch viele Versuche bewiesen, dass die schwefelsauren Salze, selbst solche, welche sehr beständig sind und keineswegs die Rolle einer Säure spielen, die Zersetzung der salpetersauren Alkalisalze bewirken können. Mangansulfat zersetzt Natriumnitrat unter Bildung ähnlicher Produkte wie beim Manganchlorür. Aehnliche Reaktionen finden statt mit Zinksulfat, mit Magnesiumsulfat, ja selbst mit Gyps;

3) aus Natriumnitrat und Kohle (vergl. Seite 291), wobei neben Soda Salpetersäure auftritt;

4) aus Natriumnitrat und Kieselerde (oder Thonerde). Nach den Seite 291 erörterten Principien lässt sich die Darstellung der Salpetersäure mit der Bereitung von Natriumsilicat und von Soda combiniren;

5) aus Bariumnitrat und Schwefelsäure (ohne Destillation)[1]. Die vom Barytweiss abgegossene Salpetersäure (von 10 bis 11° B.) kann durch Kochen bis auf 25° B. gebracht werden.

§. 289.

Nach J. Kolb[2]) steht das specifische Gewicht einer Salpetersäure mit seinem Gehalt an concentrirter Salpetersäure (NO_5) in folgendem Zusammenhange:

100 Theile enthalten		Dichte		100 Theile enthalten		Dichte	
NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.	NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.
100,00	85,71	1,559	1,530	89,56	76,77	1,521	1,494
99,84	85,57	1,559	1,530	88,00	75,43	1,514	1,488
99,72	85,47	1,558	1,530	87,45	74,95	1,513	1,486
99,52	85,30	1,557	1,529	86,17	73,86	1,507	1,482
97,89	83,90	1,551	1,523	85,00	72,86	1,503	1,478
97,00	83,14	1,548	1,520	84,00	72,00	1,499	1,474
96,00	82,28	1,544	1,516	83,00	71,14	1,495	1,470
95,27	81,66	1,542	1,514	82,00	70,28	1,492	1,467
94,00	80,57	1,537	1,509	80,96	69,39	1,488	1,463
93,01	79,72	1,533	1,506	80,00	68,57	1,484	1,460
92,00	78,85	1,529	1,503	79,00	67,71	1,481	1,456
91,00	78,00	1,526	1,499	77,66	66,56	1,476	1,451
90,00	77,15	1,522	1,495	76,00	65,14	1,469	1,445

1) Jahresbericht 1858 p. 141.
2) Jahresbericht 1866 p. 171.

100 Theile enthalten		Dichte		100 Theile enthalten		Dichte	
NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.	NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.
75,00	64,28	1,465	1,442	47,18	40,44	1,315	1,298
74,01	63,44	1,462	1,438	46,64	39,97	1,312	1,295
73,00	62,57	1,457	1,435	45,00	38,57	1,300	1,284
72,39	62,05	1,455	1,432	43,53	37,31	1,291	1,274
71,24	61,06	1,450	1,429	42,00	36,00	1,280	1,264
69,96	60,00	1,444	1,423	41,00	35,14	1,274	1,257
69,20	59,31	1,441	1,419	40,00	34,28	1,267	1,251
68,00	58,29	1,435	1,414	39,00	33,43	1,260	1,244
67,00	57,43	1,430	1,410	37,95	32,53	1,253	1,237
66,00	56,57	1,425	1,405	36,00	30,89	1,240	1,225
65,07	55,77	1,420	1,400	35,00	29,29	1,234	1,218
64,00	54,85	1,415	1,395	33,86	29,02	1,226	1,211
63,59	54,50	1,413	1,393	32,00	27,43	1,214	1,198
62,00	53,14	1,404	1,386	31,00	26,57	1,207	1,192
61,21	52,46	1,400	1,381	30,00	25,71	1,200	1,185
60,00	51,43	1,393	1,374	29,00	24,85	1,194	1,179
59,59	51,08	1,391	1,372	28,00	24,00	1,187	1,172
58,88	50,47	1,387	1,368	27,00	23,14	1,180	1,166
58,00	49,71	1,382	1,363	25,71	22,04	1,171	1,157
57,00	48,86	1,376	1,358	23,00	19,71	1,153	1,138
56,10	48,08	1,371	1,353	20,00	17,14	1,132	1,120
55,00	47,14	1,365	1,346	17,47	14,97	1,115	1,105
54,00	46,29	1,359	1,341	15,00	12,85	1,099	1,089
53,81	46,12	1,358	1,339	13,00	11,14	1,085	1,077
53,00	45,40	1,353	1,335	11,41	9,77	1,075	1,067
52,33	44,85	1,349	1,331	7,22	6,62	1,050	1,045
50,99	43,70	1,341	1,323	4,00	3,42	1,026	1,022
49,97	42,83	1,334	1,317	2,00	1,71	1,013	1,010
49,00	42,00	1,328	1,312	0,00	0,00	1,000	0,999
48,00	41,14	1,321	1,304				

Folgende Tabelle giebt vergleichende Angaben der Dichte und der Grade nach Baumé:

Grade nach Baumé.	Dichte.	100 Th. enthalten bei 0°		100 Th. enthalten bei 15° C.	
		$NO_5, HO.$	$NO_5.$	$NO_5, HO.$	$NO_5.$
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3
2	1,014	2,2	1,9	2,6	2,2
3	1,022	3,4	2,9	4,0	3,4
4	1,029	4,5	3,9	5,1	4,4
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5

Grade nach Baumé.	Dichte.	100 Th. enthalten bei 0°		100 Th. enthalten bei 15° C.	
		NO_5, HO.	NO_5.	NO_5, HO.	NO_5.
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
8	1,060	9,2	7,9	10,2	8,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
11	1,083	12,6	10,8	14,0	12,0
12	1,091	13,8	11,8	15,3	13,1
13	1,100	15,2	13,0	16,8	14,4
14	1,108	16,4	14,0	18,0	15,4
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
16	1,125	18,9	16,2	20,8	17,8
17	1,134	20,2	17,3	22,2	19,0
18	1,143	21,6	18,5	23,6	20,2
19	1,152	22,9	19,6	24,9	21,3
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
21	1,171	25,7	22,0	27,8	23,8
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0
23	1,190	28,5	24,4	30,7	26,3
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4
27	1,231	34,6	29,7	37,0	31,7
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1
29	1,252	37,7	32,3	40,2	34,5
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3
32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6
33	1,298	44,4	38,0	47,1	40,4
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1
38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
45	1,454	72,2	61,9	78,4	72,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
50,0	1,532	92,7	79,5		
50,5	1,541	95,0	81,4		
51,0	1,549	97,3	83,4		
51,0	1,559	100,0	85,71		

47° B.	entsprechen	96°	Twaddle
46° „	„	92°	„
45° „	„	88°	„
43° „	„	84°	„
42° „	„	80°	„
38° „	„	70°	„
34° „	„	60°	„
29° „	„	50°	„
25° „	„	40°	„
20° „	„	30°	„
14° „	„	20°	„
7° „	„	20°	„

Salpetersäure von	1,52	siedet bei	86°
„ „	1,50	„ „	99°
„ „	1,45	„ „	115°
„ „	1,42	„ „	123°
„ „	1,40	„ „	119°
„ „	1,35	„ „	117°
„ „	1,30	„ „	113°
„ „	1,20	„ „	108°
„ „	1,15	„ „	104°

§. 290.

Wenn man bei Darstellung der Salpetersäure auf 1 Molekül Kaliumnitrat 1 Molekül Schwefelsäure verwendet, so erhält man als Destillat eine rothgelbe Flüssigkeit, aus einem Gemenge von Salpetersäure und Untersalpetersäure bestehend. Die Flüssigkeit führt den Namen rothe rauchende Salpetersäure. Bei Anwendung gleicher Moleküle von Kaliumnitrat und Schwefelsäure wird nämlich nur die Hälfte der Salpetersäure ausgetrieben, die andere Hälfte aber zerlegt in Untersalpetersäure und Sauerstoff, welche erstere sich mit der unzerlegten Salpetersäure zu rauchender Salpetersäure vereinigt. Wendet man dagegen zur Zersetzung des Kalium- oder Natriumnitrates zwei Moleküle Schwefelsäure an, so erhält man alle Salpetersäure unzersetzt und in der Retorte bleibt Kalium- oder Natriumbisulfat zurück. Bei Anwendung von Natriumnitrat braucht man jedoch, da dieses Nitrat weit leichter von der Schwefelsäure zersetzt wird, als die entsprechende Kaliumverbindung, erfahrungsgemäss nicht 2 Moleküle Schwefelsäure anzuwenden. Man begnügt sich mit 1,25—1,50 Molekülen. 100 Th. Chilisalpeter geben 120—130 Th. Salpetersäure von 36° B.

Zum Zwecke der Darstellung von rauchender Salpetersäure setzt man in neuerer Zeit bei der gewöhnlichen Darstellung der Salpetersäure einen Körper zu, welcher zersetzend auf sie einwirkt. Früher wendete man hierzu Schwefel an, gegenwärtig Stärkemehl. Nach C. Brunner's Vorschrift[1]) wird ein Gemenge von 100 Th. Salpeter mit

1) Jahresbericht 1861 p. 185.

$3^1/_2$ Th. Stärkemehl in einer Retorte mit 100 Th. englischer Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht übergossen. Die Destillation beginnt gewöhnlich schon ohne Erwärmung. Durch schwaches Erhitzen wird sie beendigt. 100 Th. Kaliumnitrat liefern auf diese Weise ungefähr 60 Th. stark roth gefärbte rauchende Salpetersäure. Es ist anzurathen, die Retorte nur bis zu $^1/_3$ anzufüllen.

§. 291.

Die technische Anwendung der Salpetersäure beruht auf ihrer Eigenschaft, mit gewissen Körpern zusammengebracht, in Stickoxyd (NO_2) und Untersalpetersäure (NO_4) und in Ozon ($\mathring{O}$) zu zerfallen; letzteres bildet entweder mit dem betreffenden Körper ein Oxyd oder es oxydirt ihn zu eigenthümlichen Verbindungen, während die Untersalpetersäure bei Gegenwart organischer Verbindungen zuweilen in die Zusammensetzung der organischen Körper eintritt und sogenannte Nitroverbindungen (Nitrobenzol oder künstliches Bittermandelöl, Nitronaphtalin, Nitroglycerin oder Sprengöl, Nitromannit, Schiessbaumwolle, Martiusgelb, Pikrinsäure) bildet. Eine grosse Anzahl der Metalle löst sich in Salpetersäure, wenn dieselbe nicht zu concentrirt ist. Höchst concentrirte Salpetersäure kann mit Blei und Eisen zusammengebracht werden, ohne dass eine Zersetzung der Salpetersäure stattfindet. Eiweissähnliche Körper (Haut, Wolle, Seide, Horn, Federn) werden durch starke Salpetersäure dauernd gelb gefärbt (wahrscheinlich durch Bildung von Pikrinsäure), daher ihre Anwendung zum Gelbfärben der Seide etc.; längere Zeit fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Stoffe führt ihre gänzliche Zerstörung und theilweise Ueberführung in Pikrinsäure herbei. Viele stickstofffreie organische Stoffe, wie Cellulose, Stärkemehl, Zucker etc., werden durch die Einwirkung von Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure zerstört. Kurze Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure führt das Stärkemehl in Dextrin, concentrirte Salpetersäure führt es in das explosive Xyloïdin über. Die Eigenschaft der Salpetersäure, gewisse Farbstoffe, wie das Indigblau, zu zerstören, benutzt man in der Kattundruckerei, um durch Aufdrucken von Salpetersäure auf blauem Grunde gelbe Muster zu erzeugen, ferner in der Tuchweberei zum Gelbbeizen der Sahlleisten, damit die Tuche das Aussehen von in der Wolle gefärbten Geweben annehmen, bei denen die gelben Leisten angewebt sind. In der Hutfabrikation verwendet man eine Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure, um die glatten Haare zum Verfilzen geeignet zu machen. Ein Hauptverbrauch der Salpetersäure ist der zur Fabrikation der Schwefelsäure; sie findet ferner in der Metallverarbeitung mannichfache Anwendung, so u. A. um Stahl und Kupfer zu ätzen, zum Gelbbrennen des Messings und der Bronze, zum Färben des Goldes, zur Bereitung der unter dem Namen Rouille zum Schwarz-

färben der Seide angewendeten Eisenbeize (in Lyon allein verbraucht man von dieser Beize täglich gegen 250 Centner), zur Bereitung der Pikrinsäure aus Carbolsäure, des Martiusgelbes aus dem Naphtalin, des Nitrobenzols und Nitrotoluols der Anilinfabriken, zur Darstellung der Phtalsäure (aus Naphtalin) behufs der künstlichen Fabrikation der Benzoësäure, zur Bereitung von Oxyanthracen zum Zweck der Alizarindarstellung aus Anthracen, zur Fabrikation des Silbernitrates (bei der enormen Ausbreitung der Photographie ein wichtiger Gebrauch der Salpetersäure), der Arsensäure (für die Fuchsinbereitung), des Knallquecksilbers, des Sprengöls (und der beiden Präparate Dynamit und Dualin) u. s. w.

XIII. Die Ultramarinfabrikation[1]).

§. 292.

Geschichtliches und Allgemeines.

Das Ultramarin (bleu d'outremer, *ultramarine*) oder Transmarin, die bekannte blaue Farbe, so genannt, weil sie eine Farbe war, die jenseits des Meeres geholt wurde, kommt schon im Anfang des 16. Jahrhunderts vor. Camillus Leonardus braucht die Benennung *Azurrum ultramarinum* bereits im Jahre 1502. In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lehrte Vanuccio Biringoccio

1) Literatur: J. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen, III p. 176; J. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, übersetzt von Fr. Engelhart, Nürnberg 1832 Bd. II p. 428—436; Fr. Wilh. Heyne, Abhandlung über die Bereitung von Ultramarinfarben nach der Erfindung von Th. Leykauf u. Heyne, Nürnberg 1840; Guimet, Dingler's polyt. Journal XXIX p. 395; Gmelin, ibid. XXVIII p. 165; Robiquet, ib. L p. 298; Varrentrapp, Poggend. Annal. XLIX p. 515; Elsner, Journ. f. prakt. Chemie XXIV p. 385; XXVI p. 106; Tiremoult, Dingl. polyt. Journ. LXXXIV p. 467; LXXXV p. 53; Prückner, ibid. XCIV p. 388; Brunner, ib. C p. 266; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 70; Stas, Rapports du Jury mixte international de l'Exposition de 1855, Paris 1856 I p. 600; G. Schirges, Briefe über die Pariser Ausstellung des Jahres 1855, Mainz 1855 p. 237; C. Stölzel, Jahresbericht 1855 p. 111; G. E. Habich, ib. 1855 p. 114; W. Büchner, ib. 1855 p. 120; E. Breunlin, ib. 1856 p. 119; H. Wilkens, ib. 1856 p. 120; J. G. Gentele, ib. 1856 p. 124, 125; 1861 p. 245; Fr. Kuhlmann, ib. 1858 p. 207; Nöllner, ib. 1858 p. 207; W. Stein, ib. 1859 p. 215; 1868 p. 311; H. Ritter, ib. 1860 p. 226; Ad. Böckmann, ib. 1861 p. 238; Scheurer-Kestner, ib. 1861 p. 244; 1862 p. 287; C. Fürstenau, ib. 1861 p. 245, ferner dessen Werk: Die Ultramarinfabrikation, Coburg 1864; Flegler, Die Industrie Nürnbergs, Nürnberg 1861; R. Hoffmann, Jahresbericht 1863 p. 333; E. Röhrig, ib. 1867 p. 256; G. E. Lichtenberger, Die Ultramarinfabrikation, Weimar 1865; Kunheim, Berichte über die Allgemeine Ausstellung in Paris im Jahre 1867, Berlin 1868 p. 349; J. R. Wagner, Technol. Studien auf der Pariser Ausstellung im Jahre 1867, Leipzig 1868 p. 78; M. P. Schützenberger, Die Farbstoffe etc., bearbeitet von H. Schröder, Berlin 1868 p. 289.

die Fabrikation des ächten Ultramarins, welches er genau vom Kupferlasur unterscheidet. Es muss jedoch damals die beste Methode noch eine sehr umständliche, jedenfalls nur wenig bekannte gewesen sein. Man findet angegeben, dass einem Apotheker Pigna in Modena das Geheimniss der Ultramarindarstellung ein grosses Landgut eingetragen habe. Alexius Pedemontanus und Hieronymus Ruscellai scheinen die Ersten gewesen zu sein, welche das Verfahren bei der Darstellung des Ultramarins öffentlich beschrieben. In England und Frankreich glaubt man, dass die Bereitung des Ultramarins in England erfunden sei und dass ein Beamteter der ostindischen Compagnie aus Rache das Geheimniss verrathen habe.

Bis zu Anfang des laufenden Jahrhunderts kannte man kein anderes Ultramarin als das natürliche, aus dem Lapis lazuli, einem in verschiedenen Gegenden von China und in Thibet, ausserdem in Sibirien und der Tartarei vorkommenden blauen Minerale, dargestellte. Die älteste Analyse des Lapis lazuli von Marggraf[1]) hat das Verdienst, dass dadurch die frühere Meinung, welche die blaue Farbe dem Kupfer zuschrieb, widerlegt worden. Nach den genauen Analysen von L. Gmelin[2]) und Varrentrapp[3]) enthält das Mineral

	L. Gmelin.	Varrentrapp.
Kieselsäure	49	45,50
Schwefelsäure	2	5,89
Thonerde	11	31,76
Natron	8	9,09
Kalk	16	3,52
Magnesia	2	—
Eisenoxyd	4	0,86
Schwefel	Spur	0,95
Wasser	Spur	0,12
Chlor	—	0,42

Das Mineral war so selten und kostbar, dass man von dem daraus dargestellten Ultramarin in ganz Europa vielleicht kaum vier Pfund jährlich im Werth von 2500 fl. verbrauchte. Der hohe Preis hatte aber nicht nur in der Seltenheit des Lazuliths, sondern auch zum grossen Theile in der höchst langwierigen und mühsamen Darstellungsart seinen Grund. Es wurde der Lasurstein in haselnussgrosse Stücke zerschlagen, diese mit lauwarmem Wasser gewaschen und in einem Schmelztiegel bis zum Glühen erhitzt und dann in kaltes mit Essig angesäuertes Wasser geworfen. Diese Operation wurde sechs bis zehn Mal wiederholt. Der dadurch mürbe gemachte Lasurstein ward gepulvert, das Pulver gesiebt, auf einem Reibsteine mit Wasser, Honig und Drachenblut gerieben, darauf mit Lauge, einem wässerigen Auszuge von Weinrebenasche —

1) Chem. Schriften I p. 121.
2) Schweigg. Journ. XIV p. 329.
3) Poggend. Annal. XLIX p. 515.

behandelt, getrocknet, mit einem Gemisch von Terpentin, Colophonium, gelbem Wachs und Leinöl geschmolzen und aus der so erhaltenen Masse das Ultramarin durch Auswaschen gewonnen. Die Menge des Ultramarins, welche man auf diese Weise erhielt, richtete sich nach der Reinheit des Lasursteins. Nach einigen Angaben erhielt man aus 100 Th. Lasurstein nur 2—3 Th., nach andern dagegen im Durchschnitt bis zu 25 Th. Ultramarin.

Clément und Désormes[1]) fanden in dem aus Lasurstein dargestellten Ultramarin:

Kieselsäure	35,8
Thonerde	34,8
Natron	23,2
Kohlensauren Kalk	3,1
Schwefel	3,1

§. 293.

So lange das Ultramarin nicht künstlich erzeugt werden konnte, hatte es in technischer Hinsicht nur untergeordnete Wichtigkeit. Nachdem es aber der Chemie gelungen, die Bestandtheile des Lasursteins durch die Analyse zu ermitteln und den synthetischen Weg zu bezeichnen, auf welchem dasselbe in jeder beliebigen Menge dargestellt werden kann, hat sich der Verbrauch des Ultramarins in Europa allein auf mehr als 200,000 Centner jährlich gehoben. Die künstliche Darstellung des Ultramarins — von v. Liebig die Krone von allen Entdeckungen der Mineralchemie in Beziehung auf die künstliche Darstellung von Mineralien genannt — bildet einen wichtigen Abschnitt in der Geschichte der Industrie und für Deutschland insbesondere einen um so interessanteren, als deutsche Wissenschaft und deutscher Unternehmungsgeist in ihr eine hohe und ehrenhafte Stellung einnehmen.

Die chemische Analyse hatte in dem aus dem Lasurstein dargestellten Ultramarin ausser Spuren von Eisen nur Thonerde, Kieselerde, Natron und Schwefel gefunden, keineswegs aber darin einen Körper nachgewiesen, welchem man die blaue Farbe zuschreiben konnte.

Es war im Jahre 1814, als der französische Techniker Tassaërt zu St. Gobin in den Sodaöfen der weltberühmten Spiegelfabrik eine blaue Substanz wahrnahm, welche bei näherer Untersuchung als wirkliches Ultramarin erkannt wurde[2]). Von jener Zeit an wurden mehrere Beobachtungen ähnlicher Art, so von Hermann in Schönebeck, gemacht, wodurch die Ultramarinbildung unter denselben Umständen

1) Hausmann, Handbuch der Mineralogie, 1847 II p. 901.

2) Ultramarin macht überhaupt einen nicht selten vorkommenden Bestandtheil der rohen Soda aus; vergl. Brown's Analysen der rohen Soda Bd. II p. 177.

sich bestätigte. Kuhlmann in Lille fand sogar in einem Ofen, der zum Calciniren von Glaubersalz diente, zwischen den Ziegeln der Mauer Ultramarin stellenweise eingesprengt, so oft der Ofen reparirt wurde. Das Ultramarin befand sich immer in der Mitte braunrother Krystalle von Schwefelnatrium, was zu beweisen schien, dass die Bildung von Schwefelnatrium der Erzeugung des Ultramarins vorangehe. Ob dagegen die blaue Masse, welche Goethe schon im Jahre 1787 auf seiner Reise in Italien, während seines Aufenthaltes in Palermo, als ein Feuererzeugniss der sicilischen Kalköfen beschreibt und als Lapis lazuli von den dortigen Künstlern zum Ausschmücken von Altären u. s. w. gebraucht wurde, in der That Ultramarin gewesen ist, wollen wir dahingestellt sein lassen.

Aus den erwähnten Beobachtungen in den Sodafabriken aber schloss man mit Recht, dass es möglich sein werde, aus gewöhnlichem Thon, Natron und Schwefel Ultramarin zu erzeugen, nachdem namentlich Christian Gmelin in Tübingen 1822 schon die künstliche Ueberführung des Ittnerits vom Kaiserstuhl im Breisgau in Ultramarinblau, allerdings im Kleinen nur und vor dem Löthrohre, ausgeführt hatte. Die Société d'encouragement pour l'industrie nationale in Paris setzte einen Preis von 5000 Frcs. auf die künstliche Bereitung des Ultramarins. Gmelin bewarb sich um den Preis und begab sich 1827 nach Paris, um mit Gay-Lussac über die Ausbeutung seiner Entdeckung Rücksprache zu nehmen. Der französische Gelehrte gab ihm den Rath, seine Erfindung vor der Hand noch geheim zu halten, und derselbe Mann war es dann, welcher am 4. Februar 1828 der Académie des sciences verkündigte, dass es dem Toulouser Chemiker Guimet[1]) gelungen sei, Ultramarin künstlich darzustellen, ohne dabei mit einem Worte des Entdeckers Gmelin zu gedenken! Zwar stellte Guimet die Behauptung auf, dass er das Geheimniss schon Jahre lang mit sich herumtrage und dass der Historienmaler Ingres sich seines künstlichen Ultramarins bereits im Jahre 1827 bei der Apotheose Homers am Plafond der Musée de Charles X. bedient habe. In Frankreich wurde deshalb Guimet als der Entdecker der Ultramarinbereitung angesehen und von der Société d'encouragement pour l'industrie nationale mit einem Preise von 6000 Frcs. belohnt. 1834 trat er auf der Pariser Ausstellung zum ersten Male mit seinem Produkt auf.

Gmelin fand sich nun[2]) veranlasst, sein Verfahren zu veröffentlichen. Dasselbe bestand wesentlich darin, reines Kieselsäure- und Thonerdehydrat darzustellen und von der Kieselerde so viel in

1) Der eigentliche Entdecker des künstlichen Ultramarins scheint indessen nicht Guimet, sondern Tunel gewesen zu sein. Vergl. Beilage zur Allgemeinen Zeitung vom 4. April 1828.

2) Journ. für techn. u. ökon. Chemie (1828) II p. 407; III p. 379.

Aetznatronlauge aufzulösen, als sich darin auflösen kann. Hierauf nahm er auf 72 Th. dieser Kieselerde (im wasserfreien Zustande berechnet) 70 Th. Thonerde, fügte diese letztere zu dem kieselsauren Natron und dampfte das Ganze unter beständigem Umrühren so weit ab, bis der Rückstand ein feuchtes Pulver darstellte. Diese farblose Mischung von Kieselerde, Thonerde und Natron war nun die Grundlage des Ultramarins, welche blau gefärbt werden musste. Das Blaufärben geschah durch Zusammenreiben der farblosen Masse mit einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelblumen und calcinirter Soda und Glühen des Gemenges in einem verschlossenen Tiegel. Es wurden dabei bald schmutzig gelbgrüne, bald bläulichgrüne Massen erhalten, welche sämmtlich beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von schwefliger Säure in blaues Ultramarin übergingen.

Aus dem Gmelin'schen Verfahren, das ursprünglich schwerfällig und kostspielig war, entwickelte sich nach und nach eine Fabrikationsmethode, welche im Jahre 1834 die Veranlassung zur Gründung der ersten deutschen Ultramarinfabrik von Dr. Leverkus in Wermelskirchen gab. Das zunehmende Bedürfniss nach grösserer Ausdehnung, der Mangel einer Eisenbahn, der gesteigerte Absatz veranlassten ihn, sich bei Küppersteg an der Köln-Mindener Bahn eine neue grosse Fabrik zu bauen, die er Leverkusen nannte.

Von grosser Bedeutung für das Emporkommen der deutschen Ultramarinfabrikation war folgende gelegentliche Bemerkung von Dumas in seinem Handbuche der angewandten Chemie [1]: „Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass man aus Kieselerde, Thonerde und Schwefelnatrium künstliches Ultramarin herzustellen im Stande ist. Es scheint, dass man hierzu ein Polysulfuret anwenden müsse. Die in Sodaöfen gemachten Erfahrungen beweisen, dass man mit dem Thon der Ziegelsteine ein Resultat erhalten kann: darauf müssen demnach die Chemiker vorzüglich ihre Aufmerksamkeit richten. Wäre man wirklich im Stande, aus gemeinem Thon und Schwefelnatrium Ultramarin zu bereiten, so würde dies die schönste, dauerhafteste und wohlfeilste blaue Farbe sein, welche man bis jetzt kennt.“ Prof. Friedrich Engelhart (in Nürnberg) war der Herausgeber der deutschen Ausgabe des Dumas'schen Handbuches und wurde durch die erwähnte Bemerkung veranlasst, Versuche über Ultramarinbereitung anzustellen. Der Tod überraschte ihn, ehe er zu einem befriedigenden Resultate gelangt war. Sein Assistent und Nachfolger Thomas Leykauf setzte die begonnenen Versuche fort und war, nachdem er sich mit dem Techniker Heyne in Frankfurt a/O. und dem Kaufmann Johannes Zeltner verbunden hatte, so glücklich, Ultramarin in jeder beliebigen Menge aus Thon, Glaubersalz, Schwefel und Kohle darzustellen. Im Jahre 1838 entstand die Nürnberger Ultramarin-

1) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Bd II p. 436.

fabrik, die ihres Gleichen, was Grösse des Geschäftsbetriebes anlangt, nicht hat. Nicht lange Zeit nachher stellte auch die Meissner Porcellanfabrik unter Köttig's Leitung Ultramarin dar. Seitdem entstanden Fabriken in allen Gegenden Deutschlands — so in Duisburg, in Düsseldorf, in Hirschberg bei Grossalmerode, in Marienberg bei Bensheim, in Pfungstadt, in Kaiserslautern etc. etc. — und die Fabrikation nahm so mächtig zu, dass Frankreich bei weitem überflügelt wurde. Gegenwärtig mögen in Europa 35—40 Ultramarinfabriken sein.

§. 294.

Darstellung des Ultramarins.

Gegenwärtig wird allgemein das Ultramarin unter Mithülfe des Feuers dargestellt. Eine Ultramarinbildung auf nassem Wege ist zwar im Kleinen ausgeführt worden, im Grossen jedoch vor der Hand nicht möglich. Als Ausgangspunkt der im Detail noch nicht veröffentlichten Versuche zur Darstellung von Ultramarin unter Mitwirkung von Wasser diente der Natronalaun, eine Substanz, die vielleicht auch die Grundlage einer rationellen Ultramarinfabrikation der Zukunft bilden wird. Auch der Kryolith scheint für die Ultramarinbildung auf nassem Wege nicht ganz bedeutungslos zu sein.

Man unterscheidet je nach der Farbe zwei Hauptarten von Ultramarin, nämlich blaues und grünes. Die gegenwärtig übliche empirische Fabrikation des blauen Ultramarins stellt entweder sofort Ultramarinblau, oder erst grünes Ultramarin dar, das erst durch weitere Behandlung in Ultramarinblau übergeführt wird.

§. 295.

Rohstoffe.

Die Rohstoffe sind: 1) ein möglichst eisenfreies Thonerdesilicat, am besten Porcellanerde, 2) calcinirtes Glaubersalz, 3) calcinirte Soda, 4) Schwefelnatrium (als Nebenprodukt der Fabrikation), 5) Schwefel, 6) Holzkohlen- oder Steinkohlenpulver.

Als Thonerdesilicat verwendet man Porcellanthon oder eine weisse Thonart, deren Zusammensetzung von der der Porcellanerde nicht sehr abweicht. Geringe Beimengungen von Kalk und Magnesia sind nicht schädlich; der Eisenoxydgehalt soll nicht über 1 Proc. betragen. Die Ultramarinfabrik in Meissen verarbeitet Porcellanerde von Seilitz bei Meissen, die Nürnberger Fabrik zum Theil Porcellanthon von Tirschenreuth in der Oberpfalz. Die weisse Porcellanerde wurde anstatt der reinen Thonerde und der reinen Kieselerde in die Ultramarinfabrikation von Robiquet eingeführt. Der zur Herstellung des Ultramarins sich

eignende Thon soll möglichst nach der Formel 3 Al_2O_3, 4 SiO_3 zusammengesetzt sein; ob die Kieselerde darin vollständig in Gestalt von Silicat oder zum Theil frei enthalten ist, scheint gleichgültig zu sein. Hat auch der Thon in Folge beigemengten Sandes die angegebene Zusammensetzung nicht, so erhält er dieselbe doch durch das Schlämmen, welches genau auf dieselbe Weise wie in der Porcellanfabrikation ausgeführt wird. Der geschlämmte Thon wird getrocknet und nach dem Trocknen geglüht, wodurch der Thon mürbe und spröde wird, die Eigenschaft verliert, schmierig und fett zu sein, und sich nun leicht durch Pochwerke und Quetschwerke pulvern lässt. Nach dem Pochen wird der Thon gesiebt, um ihn in staubförmiges Mehl zu verwandeln.

Das Glaubersalz oder Sulfat, in der Ultramarinbereitung zuerst von Leykauf in Nürnberg angewendet, darf keine freie Säure enthalten und muss frei von Blei und möglichst frei von Eisen sein. Hat das zur Verfügung stehende Glaubersalz diese Eigenschaften nicht, so löst man es in Wasser, neutralisirt die freie Säure mit Kalkmilch, wobei zugleich das Eisenoxyd gefällt wird, decantirt nach dem Absetzenlassen die klare Lauge und lässt krystallisiren und entwässert die Krystalle auf der vertieften Sohle eines Flammenofens oder eisernen Kessels. Oder man dampft die Lauge, ohne sie krystallisiren zu lassen, unter fortwährendem Nachgiessen von frischer Lauge ab, um durch Soggen wasserfreies Glaubersalz zu gewinnen, das herausgekrückt und getrocknet wird. Das so erhaltene Produkt wird in Quetschmühlen zerquetscht und gesiebt. Kalisalze bilden kein Ultramarin, wol aber Barytsalze[1]).

Die calcinirte Soda findet, wie sie von den Sodafabriken oder als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Kryoliths (vergl. Seite 293 u. 482) und des Natronsalpeters (vergl. Seite 98 u. 291) geliefert wird, Anwendung; sie wird ebenso wie das Glaubersalz zerdrückt und im gesiebten Zustande aufbewahrt. Sie muss mindestens 90grädig sein. In neuester Zeit zieht man in einigen Fabriken das Aetznatron der Soda vor.

Das Schwefelnatrium (bei der Anwendung als Natriummonosulfuret NaS in Anwendung gebracht) tritt in der Regel als Nebenprodukt der Fabrikation auf und wird entweder in flüssiger Form oder eingetrocknet und pulverisirt angewendet.

Den Schwefel wendet man in Form von Stangenschwefel an; er wird als staubförmiges Pulver vorräthig gehalten.

Die Kohle, welche zur Entfernung des Sauerstoffs dient, wurde in die Ultramarinfabrikation von Leykauf eingeführt; man wendet

1) Fr. Kuhlmann fand in einem Ofen, welcher zur Reduktion von Schwerspath zu Schwefelbarium diente, Baryt-Ultramarin, d. i. Ultramarin, in welchem das Natrium durch Barium ersetzt war.

sie an in Gestalt von Holzkohle oder Steinkohle; von letzterer benutzt man nur backende, wenig Asche hinterlassende. Beide Kohlenarten werden vor ihrer Anwendung in ein feines Pulver verwandelt. Zu diesem Behufe bedient man sich entweder der Pulverisirtrommeln, wie in der Schiesspulverfabrikation, oder man mahlt die Kohle in Sandstein- oder Granitmühlen mit Wasser, bis sie in einen feinen Schlamm verwandelt worden ist, welcher nach dem Trocknen zerdrückt und gesiebt wird. Einige Fabriken wenden neben der Kohle noch Colophonium und Theerasphalt an.

Zu gewissen Sorten von Ultramarin, welche der Einwirkung des Alauns widerstehen sollen, kommt noch ein Antheil Kieselerde (fein zerriebener Quarzsand oder am besten als Nebenprodukt auf nassem Wege erhalten).

Anhangsweise sind hier noch zu erwähnen die weissen Stoffe, welche zum Mischen und Verdünnen des fertigen Ultramarins gebraucht werden wie Lenzin, Gyps, Schwerspathpulver und Barytweiss. Bei der Herstellung der Waschkugeln findet endlich noch Mehl Anwendung.

Ueber den Vortheil der Anwendung des Kryoliths in der Ultramarinfabrikation gehen die Ansichten der Betheiligten sehr auseinander.

§. 296.

Fabrikationsverfahren des Ultramarins.

Die verschiedenen Methoden der Ultramarindarstellung lassen sich (nach Reinhold Hoffmann in Marienberg) auf folgende drei, nach den wesentlichen Rohstoffen classifficirt, zurückführen, nämlich:

I. Fabrikation von Sulfat- oder Glaubersalz-Ultramarin;
II. „ „ Soda-Ultramarin;
III. „ „ Kieselerde-Ultramarin.

I. Fabrikation von Sulfat-Ultramarin.

Diese Sorte von Ultramarin wird nach dem sogenannten Nürnberger Verfahren aus Kaolin, Sulfat und Kohle dargestellt. Die Fabrikation desselben zerfällt

α) in die Herstellung des grünen Ultramarins,
β) in die Ueberführung desselben in Ultramarinblau.

α) Herstellung des grünen Ultramarins. Bei der Bereitung des Satzes ist sowol das Verhältniss der Materialien, als auch eine höchst innige Mengung von grosser Wichtigkeit. Bei der Anwendung von trockenen Materialien verfährt man auf die Weise, dass man die Stoffe in kleinen Quantitäten zusammenwiegt, sie dann in kleinen Trögen hin- und herschaufelt, durch Siebe siebt und das Verschaufeln

und Sieben mehrmals wiederholt. Dort, wo Lösungen von Glaubersalz, Soda und Schwefelnatrium angewendet werden, wird in die Lösung der Porcellanthon gebracht und das Ganze zur Trockne eingedunstet. Manchmal wird demselben auch das Kohlenpulver zugegeben. Das trockene Gemisch wird in einem Flammenofen schwach geglüht, hierauf gepulvert und durch Schaufeln und Sieben das Pulver möglichst gleichförmig gemacht.

Die Verhältnisse, in welchen die Rohmaterialien gemengt werden, sind sehr verschieden; in jedem Falle muss

1) Natron als Glaubersalz oder Soda in solcher Menge in die Mischung eintreten, dass durch das Natron die Hälfte der Kieselsäure des Thons gesättigt werden kann;

2) noch so viel Natron neben Schwefel vorhanden sein, um eine gewisse Menge Natriumbi- oder -polysulfuret zu bilden;

3) noch Schwefel und Natrium als Natriummonosulfuret in dem Gemisch übrig bleiben, nachdem man vom ganzen Gemenge so viel grünes Ultramarin, wie sich dessen Zusammensetzung nach den neueren Analysen ergeben hat, abgezogen hat, als die in der Mischung vorhandene Kieselerde und Thonerde zu bilden vermögen.

Als Norm für Mischungen können folgende gelten:

	I.	II.
Porcellanthon (wasserfrei)	100	100
calcinirtes Glaubersalz	83—100	41
calcinirte Soda	—	41
Kohle	17	17
Schwefel	—	13

100 Th. calcinirte Soda werden durch 80 Th. calcinirtes Glaubersalz, 100 Th. des letzteren durch 60 Th. trockenes Schwefelnatrium ersetzt.

§. 297.

Das Glühen des Satzes. Der Satz, der in der Regel in grösseren Mengen dargestellt und in Vorrath aufbewahrt wird, kommt in Chamottetiegel, in welche er mit passenden Holzkeulen eingestampft wird. Das Erhitzen geschieht in Oefen, deren Construktion der der kleinen Porcellanöfen ähnlich ist, bei erforderlicher hoher und gleichförmiger Temperatur und möglichst gehindertem Luftzutritt. Die Temperatur, welche den Glühgefässen nach und nach ertheilt wird, streift an helle Rothglühhitze oder angehende Weissglühhitze. Die Dauer eines Brandes variirt von 7—10 Stunden. Man lässt den Ofen verschlossen erkalten. Der Inhalt der Tiegel erscheint als eine gesinterte Masse von grauem, oft gelbgrünem Ansehen; er wird wiederholt abgewässert. Das so erhaltene Ultramarin ist eine lockere, schwammige, aus kleinen und grossen porösen Stücken bestehende Masse, die auf Mühlen bis zur äussersten Feinheit gemahlen wird; das Pulver wird

gewaschen und nach dem Waschen getrocknet. Nachdem das Produkt noch in Quetschmühlen trocken gerieben und durch Haarsiebe geschlagen wurde, ist es als grünes Ultramarin sowol zum Verkauf, als auch zur Ueberführung in blaues Ultramarin anwendbar.

Das grüne Ultramarin zeigt sich zusammengesetzt aus:

	nach Stölzel (1855) A.		nach Elsner (1844) B.
Thonerde	30,11		30,00
Eisen	0,49	(Eisenoxyd 0,7)	0,90 Eisenoxyd
Calcium	0,45		—
Natrium	19,09	(Natron 25,73)	25,50 Natron
Kieselerde	37,46		39,90
Schwefelsäure	0,76		0,40
Schwefel	6,08		4,60
Chlor	0,37		
Magnesia, Kali, Phosphorsäure	Spuren		
	94,81		
Sauerstoff	5,19		
	100,00	(101,66)	101,30

A war aus einer Ultramarinfabrik aus Kaiserslautern, B Nürnberger grünes Ultramarin.

Gentele fand ferner in Ultramaringrün:

		aus Nürnberg	aus einer andern Fabrik
Säuren	Schwefel	3,62	3,114
	Schwefelwasserstoff	2,99	3,199
	Schwefelsäure	0,59	0,718
	Kieselsäure	37,82	39,524
Basen	Thonerde	29,39	30,476
	Eisenoxyd	1,40	0,857
	Kalk	1,13	1,346
	Natron	25,30	23,036
		101,80	102,27

Das grüne Ultramarin hat als grüne Farbe im Ganzen noch einen untergeordneten Werth, indem es an Schönheit der Nüance den meisten Kupferfarben nachsteht.

§. 298.

β) Ueberführung des Ultramaringrüns in Ultramarinblau. Die Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden und bietet keine Schwierigkeit dar, gegenwärtig findet aber meist diese Ueberführung durch Rösten mit Schwefel bei niedriger Temperatur und unter Luftzutritt statt, so dass der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennen kann, wobei zugleich ein Theil des Natriums sich oxydirt, welches dann aus dem blauen Ultramarin als schwefelsaures Natron ausgezogen wird. Der im grünen Ultramarin enthaltene Schwefel bleibt jedoch, nur mit weniger Natrium verbunden, vollständig zurück.

Leitet man trockenes und salzsäurefreies Chlorgas über erhitztes grünes Ultramarin, so geht dasselbe in wenigen Angenblicken in Ultramarinblau über. Es entweicht kein Chlorschwefel, es bildet sich blos Chlornatrium; auch hier wird demnach blos Natrium entzogen, aller Schwefel bleibt in dem blauen Ultramarin zurück; das Natriummonosulfuret des grünen Ultramarins ist dadurch in Polysulfuret übergegangen. Dieser Versuch ist vollkommen geeignet, die Wirkung des Schwefels bei dem Blaubrennen des Ultramarins zu erklären.

Bei dem in mehreren Ultramarinfabriken üblichen Röstverfahren wendet man kleine, über einem Feuerraume fest eingemauerte Cylinder an, deren hinterer Boden mit einer Oeffnung versehen ist, in welche die Axe einer Flügelwelle gesteckt werden kann. Der vordere Theil lässt sich leicht hinwegnehmen; dieser Theil hat eine Oeffnung für die durchgehende Axe der Flügelwelle, eine kleine Oeffnung unten und eine grössere oben, zum Eintragen des Schwefels dienend, welche beide mit Riegeln verschlossen werden können. An der obern Seite des Cylinders befindet sich noch eine weitere kleine Oeffnung zum Austreten der schwefligen Säure. Der Cylinder wird mit der Flügelwelle versehen, mit 25—30 Pfd. grünem Ultramarin beschickt, verschlossen und in dem Ofen erhitzt. Von Zeit zu Zeit werden die Flügel gedreht, um das Ultramarin gleichmässig zu erhitzen. Nachdem der Inhalt des Cylinders so weit erhitzt worden ist, dass eine Probe des in die Oeffnung geworfenen Schwefels sich von selbst entzündet, mässigt man das Feuer, wirft alsdann in den Cylinder 1 Pfd. Schwefelpulver, dreht die Flügelwelle und lässt die Füllöffnung offen, damit der Schwefel verbrennen kann. Man dreht langsamer, bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen. Dieselbe Behandlung mit Schwefel wird so lange wiederholt, bis eine herausgenommene Probe die höchste Reinheit und Intensität der blauen Farbe zeigt. In einigen Fabriken beendigt man das Fertigrösten nicht auf einmal, sondern man laugt das Produkt, ehe es ganz blau geworden ist, noch einmal aus, mahlt, knetet und siebt es; es wird dadurch eine gleichförmigere Bläuung erzielt, weil keine Körner verbleiben können, welche inwendig grünlicher wären als aussen. Die blaugebrannten Ultramarine sind dann erst Handelswaare, wenn sie nochmals ausgelaugt, getrocknet und gesiebt worden sind. Die helleren Sorten werden durch weisse Zusätze erzeugt.

Nach einem anderen Röstverfahren wendet man eine Art gemauerter Muffelöfen oder solche Herdöfen an, in welche die Flamme der Heizung nicht eintreten kann. Das Ultramarin wird auf dem Herde in einer 6—8 Centim. hohen Schicht gleichmässig ausgebreitet und so lange unter Verschluss der Thüre erhitzt, bis hineingeworfener Schwefel sogleich zu brennen beginnt. Man wirft eine Schaufel voll Schwefelpulver auf und lässt dasselbe unter Umrühren mit einer eisernen Krücke ver-

brennen. Diese Operation wird wiederholt, bis die Nüance und Intensität der blauen Farbe nicht mehr zunimmt.

Es ist noch nicht entschieden, ob die deutsche (Nürnberger) Methode des Blaubrennens in Cylindern oder die auf Herden den Vorzug verdiene. Bei letzterer Methode, wo man das Ultramaringrün in einer Art Backofen, dessen Herd von unten geheizt wird, erhitzt und mit Schwefel blau brennt, ist die Wirkung eine schnellere, weil viel grössere Berührungsflächen vorhanden sind, als bei ersterer Methode. Aber bei jedem dieser Verfahren geht noch viel schweflige Säure verloren; dieser Verlust ist so bedeutend, dass die Ultramarinfabriken durch geeignete Verbindung ihrer Röstöfen mit Bleikammern grosse Mengen von Schwefelsäure erzeugen können, während gegenwärtig die entweichende schweflige Säure der Fabrik selbst und der Umgegend lästig wird. Mit der so gewonnenen Schwefelsäure könnten die Ultramarinfabriken einen grossen Theil ihres Glaubersalzes selbst darstellen.

Ob praktische Anwendung von dem Chlor gemacht werden kann, welches bei geringer Hitze vom grünen Ultramarin schnell absorbirt wird und dasselbe in blaues umwandelt, muss die Zukunft lehren. Da aber dem grünen Ultramarin nur einige Procente Natrium entzogen zu werden brauchen, so gewährt diese Methode bei billigen Preisen der Salzsäure vielleicht Vortheile, weil dabei auch Brennmaterialersparniss zu erwarten ist.

Wenn man das blaue Ultramarin durch Verdrängung auslaugt, so lassen sich ziemlich concentrirte Glaubersalzlösungen erhalten, welche in der Fabrikation Anwendung finden können, nachdem man das Eisen daraus durch Kalk entfernt hat. Hanstein[1]) sucht die in der Lauge enthaltene Schwefelsäure dadurch auszunutzen, dass er sie als Barytweiss fällt. Das Ultramarin nimmt beim Blaubrennen mit Schwefel zwar an Gewicht zu, beim Auswaschen aber im Ganzen nur einige Procente ab. Beim nachlässigen Auswaschen backt das Ultramarin in den Fässern, in denen es aufbewahrt wird, nach und nach wieder zusammen.

Das letzte Präpariren des Ultramarins geschieht auf der granitnen Präparirmühle mit Bodenstein und Laufer von 1,3—1,6 Meter Durchmesser. Die fein geriebene Farbe wird nun noch geschlämmt und die verschiedenen Schlämmwasser in Bottiche von Nr. 00, 0, 1, 2, 3 u. s. w. abgelassen, woraus die verschiedenen Sorten Farbe gewonnen werden. Während des Schlämmens geht auch das Versetzen der helleren Sorten des Ultramarins mit Porcellanthon vor sich. Die breiige Masse von geschlämmtem Ultramarin wird in hanfene Säcke gebracht und ausgepresst und nach dem Auspressen auf Horden in geheizten Räumen getrocknet. Die getrocknete Masse wird gesiebt.

1) Jahresbericht 1868 p. 312.

§. 299.

II. Fabrikation von Soda-Ultramarin.

Das Soda-Ultramarin, wie es in Frankreich, Belgien, in Hessen und in der Rheinpfalz dargestellt wird, ist entweder reines Soda-Ultramarin oder ein Gemenge davon mit Sulfat-Ultramarin. Der Satz besteht beispielsweise aus:

	I.	II.	III.
Kaolin	100	100	100
Sulfat	—	41	—
Soda	100	41	90
Kohle	12	17	6
Schwefel	60	13	100
Colophonium	—	—	6

Das Erhitzen des Gemenges geschieht in Häfen oder besser in Flammenöfen. Es bildet sich ein grün gefärbtes Produkt, das zerreiblich und so porös ist, dass es den Sauerstoff mit grosser Leichtigkeit zu absorbiren vermag. Daher wird beim Erkalten des Flammenofens der grösste Theil des Produktes in Ultramarinblau übergeführt. Ultramaringrün kann daher nach diesem Verfahren nicht dargestellt werden. Mengt man das so erhaltene unvollkommene Blau mit Schwefel und unterwirft es in grossen Muffeln, deren Boden aus feuerfesten Platten besteht und die Decke aus Eisen, dem Abbrennen, so erhält man vollkommenes Ultramarinblau, welches sich von dem Endprodukt des Nürnberger Verfahrens durch dunklere Färbung und grösseren Farbenreichthum auszeichnet. Je mehr Schwefel und Soda dem rohen Gemenge zugesetzt wird, desto mehr erlangt das Rohprodukt die Eigenschaft, eine blaue Farbe anzunehmen, so dass bei geeigneten Mischungsverhältnissen ein schönes Ultramarinblau, welches keiner weiteren Behandlung mit Schwefel bedarf, sofort in der ersten Phase sich bildet. So dargestelltes Ultramarin enthält 10—12 Proc. Schwefel.

§. 300.

III. Fabrikation von Kieselerde-Ultramarin.

Das Kieselerde-Ultramarin ist Soda-Ultramarin, bei dessen Bereitung fein zertheilte Kieselerde zugesetzt wurde und zwar 5—10 Proc. vom Gewicht des Kaolins. Das durch das Kieselerdeverfahren dargestellte Ultramarin ist stets blau und die weitere Behandlung mit Schwefel fällt weg. Es widersteht einer Alaunlösung und zwar um so besser, je mehr Kieselerde es enthält, und ist durch eine eigenthümlich röthliche Färbung charakterisirt, deren Intensität mit der Kieselerdemenge wächst. Das Kieselerdeverfahren liefert für viele Zwecke das vorzüglichste Produkt, leider bietet aber die Fabrikation in Folge der

Neigung des kieselsäurereichen Gemisches im Ofen zu sintern, grosse Schwierigkeiten.

§. 301.

Theorie der Ultramarinfabrikation.

Das Ultramarinblau wurde früher schon einige Mal, besonders aber in der neueren Zeit häufig analysirt. Dass die erhaltenen Resultate nicht genau miteinander übereinstimmen, liegt, wie Wilkens richtig bemerkt, daran, dass man zu den Analysen meist ein Muster Ultramarin nahm, wie es die Fabrik lieferte, und dessen Bestandtheile bestimmte, gleichviel, ob der Arbeiter das Fabrikat mehr oder weniger vollständig ausgewaschen, ob er besser oder schlechter entschwefelt hat. Ferner ist dem Analytiker in den meisten Fällen nicht bekannt, ob ihm ein reines oder ein mit Porcellanthon u. s. w. versetztes Ultramarin zur Untersuchung vorliegt.

Die angestellten Analysen lassen jedoch auf alle Fälle die Mengen der wesentlichen Bestandtheile des Ultramarinblau deutlich erkennen. Es seien im Folgenden einige derselben angeführt.

	R. Wagner (1847) Meissner Ultramarin Nr. 1.	Elsner (1844) Nürnberger Ultramarin.
Thonerde	25,62	30,0
Eisenoxyd	0,53	0,9
Natron	21,65	25,5
Schwefel	7,24	4,6
Schwefelsäure	3,62	0,4
Kalk	0,17	—
Kieselerde	44,7	39,9
	103,53	101,3
minus	3,62 Sauerstoff	
	99,91	

C. Stölzel (1855) Ultramarinblau aus Kaiserslautern.			
Thonerde	31,18		
Eisen	0,50	(Eisenoxyd	0,71)
Kalk	0,44		
Natrium	11,10	(Natron	14,96)
Kieselerde	38,11		
Schwefelsäure	3,54		
Schwefel	4,52		
Chlor	0,91		
Magnesia, Kali, Phosphorsäure	Spuren		
	90,30		97,08
Sauerstoff	9.70		2,92
	100,00		100,00

Breunlin (1856) fand in blauem und grünem Ultramarin mit besonderer Berücksichtigung des Schwefels (Schwefel a), der sich beim

Uebergiessen des Ultramarins mit Salzsäure als Schwefelwasserstoff, und dessen (Schwefel b), der sich als Schwefelmilch ausscheidet, nach Abzug der als Verunreinigungen zu betrachtenden Substanzen (Eisenoxyd, schwefelsaurer Kalk, Thon):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kieselerde	39,69	42,97	40,81	39,25	39,37	40,34	40,38
Thonerde	31,82	25,41	30,17	27,97	26,97	28,87	29,44
Natron	15,81	17,10	20,40	22,66	18,51	17,69	14,45
Natrium	3,03	3,34	2,02	2,28	3,43	5,56	5,76
Schwefel a	2,11	2,31	1,40	1,56	2,38	7,54	9,97
Schwefel b	7,54	8,87	5,20	6,28	9,34		

I—V war blaues, VI und VII grünes Ultramarin.

Wilkens (1856) erhielt bei der Analyse von fünf von ihm selbst aus verschiedenen Thonsorten bereiteten Ultramarinen (bei Nichtberücksichtigung der unwesentlichen Bestandtheile Sand, Thon, Eisenoxyd, Kalk, Kali, Magnesia, Schwefelsäure, Chlor) folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselerde	40,25	39,39	40,19	39,10	38,95
Thonerde	26,62	26,40	25,85	26,72	25,87
Schwefel	13,42	12,69	13,27	12,35	13,91
Natron	19,89	21,52	20,69	21,83	21,27

Gentele (1856) fand bei der Analyse folgender Ultramarinsorten:

		D.	E.	H.	I.
Säuren	Schwefel	5,80	5,90	6,61	6,63
	Schwefelwasserstoff	1,12	0,93	1,33	0,87
	Schwefelsäure	0,96	2,52	3,13	2,70
	Kieselsäure	39,59	36,91	40,42	38,28
Basen	Thonerde	31,31	29,17	25,83	31,90
	Eisenoxyd	1,41	1,01	1,08	0,69
	Kalk	1,27	0,60	1,17	1,01
	Natron	17,02	21,25	20,73	20,11

D war blaues Ultramarin, aus dem grünen durch Behandeln mit Chlor dargestellt, E eine dunkle Sorte Nürnberger Ultramarin, H Meissner Lasursteinblau Nr. 1, I Ultramarinblau von Alexanderthal bei Coburg.

A. Böckmann (1861) analysirte ein Ultramarinblau, welches frisch dem Ofen entnommen, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

	a.		b.		c.		d.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Thonerde	28,82	28,67	29,32	29,64	25,88	25,85	26,79	26,93
Kieselsäure	38,89	38,94	37,64	37,52	37,96	37,78	36,77	36,57
Natrium	16,09	15,51	14,14	14,75	18,74	19,19	17,66	17,78
Natron	3,11	3,51	3,83	3,37	4,37	4,31	3,20	3,17
Schwefel (a)	2,08	2,09	2,00	2,07	2,38	2,56	2,22	2,21
„ (b)	7,51	7,49	8,21	8,24	10,00	9,72	9,07	8,98
Rückstand	2,90	3,26	4,31	4,60	0,94	0,91	3,79	3,85
	99,40	100,47	99,45	100,19	100,27	100,32	99,50	99,35

Nach Abzug des unwesentlichen (und bei diesen Ultramarinsorten kaum 3—4 Proc. betragenden) Thongehalts berechnen sich aus diesen Analysen die folgenden Mittelzahlen:

		a.	b.	c.	d.
Thonerde		29,83	30,91	26,02	28,49
Kieselsäure		40,39	39,41	38,11	38,36
Natron		16,40	15,14	19,08	18,52
Natrium		3,43	3,77	4,36	3,32
Schwefel	a	2,15	2,12	2,48	2,31
	b	7,78	8,62	9,92	9,39

§. 302.

Seit dem Bekanntwerden des Ultramarins haben sich die Chemiker mit der Frage beschäftigt, auf welche Weise in dem Ultramarin die Moleküle gruppirt seien, welche Verbindung namentlich die blaue Färbung bewirke. Marggraf war der Erste, der diese Frage zu beantworten versuchte; im Jahre 1758 widerlegte er die damals verbreitete Ansicht, dass der Lasurstein Kupfer enthalte und dass dieses die Ursache der Färbung sei; da die Analyse ihm Eisenoxyd ergab, so erklärte er das Eisen in dem Ultramarin für das färbende Princip. Guyton-Morveau schrieb die Farbe dem Schwefeleisen zu, eine Ansicht, die bis auf die neuere Zeit von vielen Chemikern vertreten wurde, obgleich ihr mehrere, namentlich Brunner, entgegentraten. Wenn nun gleich alle Analysen des Ultramarins einen Eisengehalt anzeigen, so ist es doch Thatsache, dass die meisten Ultramarinfabrikanten nach eisenfreiem Thone und Glaubersalz trachten, es hat daher — wie Carl Stölzel (in München) mit vielem Rechte bemerkt — etwas Gezwungenes, anzunehmen, dass der in den Materialien zufällige geringe Eisengehalt die Farbe bedingen solle. In neuerer Zeit hat man auch mit vollkommen eisenfreien Substanzen Ultramarin dargestellt. Man zählt deshalb gegenwärtig die geringe Menge Eisen zu den unwesentlichen Bestandtheilen des Ultramarins.

Alle Chemiker sind darüber einig, dass bei der Feststellung einer rationellen Formel des Ultramarins nur vier Substanzen, nämlich Kieselerde, Thonerde, Natrium und Schwefel in Betracht zu ziehen seien, über die rationelle Formel selbst und über die Theorie der Bildung des Ultramarins, namentlich der Ueberführung des grünen in blaues, herrscht dagegen keine Uebereinstimmung, obgleich die in neuerer Zeit ausgesprochenen Ansichten bei weitem nicht mehr so divergiren, als die früheren.

Nach Breunlin wäre, abgesehen von der an Kalk gebundenen unwesentlichen Schwefelsäure, aller Schwefel in dem Ultramarin als Natriumpolysulfuret, und alles Natron und alle Thonerde (mit Ausnahme von der im beigemengten Thon) an Kieselerde gebunden und zwar, wie

sich aus den Sauerstoffverhältnissen ergiebt, zu $SiO_3, 2NaO + SiO_3, 2Al_2O_3$. In dem Ultramarinblau ist dieses Doppelsilicat mit Natriumpentasulfuret (NaS_5), in dem Ultramaringrün mit Natriumbisulfuret (NaS_2) vereinigt. Aus dem Sauerstoffverhältniss des Natrons im Doppelsilicat zu dem im Polysulfuret des Natriums, letzteres als Natron berechnet, enthaltenen, ergiebt sich, dass

im Ultramarinblau $2\,(SiO_3, 2\,NaO + SiO_3, 2\,Al_2O_3)$ auf NaS_5 } komme.
„ Ultramaringrün $1\,(SiO_3, 2\,NaO + SiO_3, 2\,Al_2O_3)$ auf NaS_2 }

Das so zusammengesetzte Silicat ist am ähnlichsten dem Nephelin, demnächst dem Nosean, Hauyn und Sodalith. Den vorstehenden Formeln entsprechen folgende Procentgehalte.

	Ultramaringrün.	Ultramarinblau.
Kieselerde	38,21	38,59
Thonerde	28,90	29,19
Natron	17,43	17,60
Natrium	6,46	3,27
Schwefel, als SH sich ausscheidend	9,00	2,27
Schwefel, als Schwefelmilch sich ausscheidend		9,08

Böckmann hat sich in seiner 1861 veröffentlichten Arbeit im Wesentlichen der Anschauungsweise Breunlin's angeschlossen.

§. 303.

Nach der Ansicht von Wilkens ist das grüne Ultramarin, welches der Bildung von blauem stets vorangeht, eine reine Schwefelnatriumverbindung, das blaue Ultramarin dagegen eine Schwefelnatriumverbindung und eine Verbindung von unterschwefligsaurem Natron. Nach der procentischen Zusammensetzung könnte das blaue Ultramarin bestehen aus:

2 Aeq.	kieselsaurer Thonerde (Al_2O_3, SiO_3)	193,4	33,5
1 „	kieselsaurer Thonerde ($Al_2O_3, 3\,SiO_3$)	187,3	32,5
1 „	unterschwefligsaurem Natron (NaO, S_2O_2)	79,0	13,7
3 „	Schwefelnatrium (NaS)	117,0	20,3
		576,7	100,0

Die Formel des blauen Ultramarins wäre demnach:

$$2\,(Al_2O_3, SiO_3) + Al_2O_3, 3\,SiO_3 + NaO, S_2O_2 + 3\,NaS.$$

Nach der Auffassung Ritter's (1860) wäre das blaue Ultramarin eine Verbindung von Natron-Thonerde-Silicat mit Natriumpolysulfuret und dem Natronsalze einer Sauerstoffsäure des Schwefels, wahrscheinlich Natriumhyposulfit.

Ultramarin wird bekanntlich beim Uebergiessen mit Salzsäure unter Zersetzung entfärbt, wobei Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Schwefelmilch stattfindet. Aus der Bildung von letzterer glaubte man mit Bestimmtheit auf das Vorhandensein eines Polysulfurets in dem Ultramarin schliessen zu dürfen. Wilkens interpretirt nun die Schwefelabscheidung auf folgende Weise. In Uebereinstimmung mit

Breunlin fand er, dass auf 1 Aeq. Schwefelwasserstoff sich 4 Aeq. Schwefel ausscheiden (nach Breunlin):

Natriumpentasulfuret $NaS_5 + ClH = SH + 4\,S + KCl$):

Unterschwefligsaures Natron NaO, S_2O_2, Natriummonosulfuret $3\,NaS$, Salzsäure $4\,ClH$	geben	Chlornatrium $4\,NaCl$, Schwefelmilch $4\,S$, Schwefelwasserstoff SH, Wasser $3\,HO$

wobei 1 Aeq. Schwefelmilch von der Zersetzung der unterschwefligen Säure, 3 Aeq. dagegen von der Reaktion der schwefligen Säure auf Schwefelwasserstoff ($SO_2 + 3\,SH = 3\,S + 2\,HO + HS$) herrühren.

Auch Habich (gestorben 1869 zu Wiesbaden) betrachtet die blaue Färbung des Ultramarins als wesentlich aus Schwefelnatrium und einer Sauerstoffverbindung des Schwefels bestehend, eine Ansicht, die von Gentele nicht getheilt wird, welcher annimmt, dass das färbende Princip im Ultramaringrün eine kleine Menge blauen Ultramarins und ein Einfach-Schwefelmetall sei, das Färbende im Ultramarinblau sei aber ein Polysulfuret (NaS_{10}); die Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues geschehe nur durch Austreten von Natrium.

Wäre ein Polysulfuret des Natriums, wie Breunlin und Gentele annehmen, allein die Bedingung der Blaubildung, so müsste sich das grüne Ultramarin bei Abschluss der Luft durch Schwefel in das blaue überführen lassen, was aber nicht der Fall ist. Der Sauerstoff der Luft spielt demnach bei dem Blaubrennen eine wichtige Rolle und man kann wol, bis entscheidendere Versuche angestellt werden, vor der Hand annehmen, dass die Entstehung der Farbe von einem unvollendeten Oxydationsprocesse einer in dem Gemenge vorhandenen Schwefelverbindung abhängt. Die Thatsache, dass grünes Ultramarin auch durch Chlor in blaues übergeht, lässt sich freilich nur gezwungen damit in Einklang bringen. Es ist bemerkenswerth, dass alle Chemiker, die sich mit der Ermittelung der Constitution des Ultramarins beschäftigten, analytisch verfuhren und den synthetischen Weg unbeachtet liessen. Es liegt aber ziemlich nahe, die Sulfurete des Aluminiums und deren Verbindungen mit Schwefelnatrium darzustellen und letztere dem Verfahren des Abbrennens mit Schwefel, dem Behandeln mit Chlor u. s. w. zu unterwerfen[1]). Nach W. Stein[2]) ist es ja das dunkelfarbige Schwefelaluminium, welches beim Rösten frei wird und dem Ultramarin seine Färbung giebt. Es unterliegt wol keinem Zweifel, dass bei Verarbeitung derjenigen Ultramarinmischungen, in denen Schwefel und Kohle vorkommt, der Schwefelkohlenstoff, dessen Vorhandensein bei Beginn des Brandes schon durch den Geruch wahrzunehmen, bei der Ultramarinbildung mit wirksam ist.

1) Jahresbericht 1855 p. 117.

2) Jahresbericht 1868 p. 311.

Da während eines gewissen Aggregatzustandes der Schwefel **blau** erscheint, genau so wie im Ultramarin, so meint **Nöllner**, es handele sich in der Ultramarinfabrikation nur darum, diesen Aggregatzustand des Schwefels durch Dazwischenhalten eines fremden Körpers wie Thonerde oder Kieselerde zu fixiren. Mit solchen Ansichten, so geistreich wie sie auch erscheinen mögen, ist dem Publikum jedoch nicht gedient.

§. 304.

Eigenschaften und Anwendung des Ultramarins.

Das Ultramarin ist ein unfühlbares lasurblaues Pulver, das sich in Wasser nicht löst und an dasselbe nichts abgeben darf; es wird von alkalischen Laugen nicht angegriffen, jedoch durch Säuren, selbst durch sauer reagirende Salze, wie z. B. durch Alaunlösung, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt [1]). Die Bezeichnung, **säurefestes Ultramarin**, welche man in neuerer Zeit einer Sorte Ultramarinblau gegeben hat, bezieht sich nur auf die Widerstandsfähigkeit gegen Alaun, welche durch Zugeben von Kieselerde dargestellt wird.

Es hat als blaue Farbe die Smalte und ähnliche Kobaltfarben fast gänzlich, den Lakmus und das Berlinerblau zum Theil verdrängt. Es dient besonders zum Malen und Tünchen auf Kalkgrund, sowie in der Wasserglasmalerei oder Stereochromie, zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Druck auf Leinwand, Baumwoll-, Woll- und Seidenzeuge, in der Buchdruckerei und in der Lithographie u. s. w. Ein grosser Theil des Ultramarins wird ferner angewendet, um an sich gelblich- oder röthlich-weisse Stoffe dem Auge rein weiss erscheinen zu lassen. Die blaue Farbe des Ultramarins wirkt auf den schmutziggelben Ton zu Weiss ergänzend. Man nennt diese Art der Anwendung des Ultramarins das **Blauen**, das indessen weit richtiger das Weissen zu nennen wäre. So blaut man unter Anderem die Leinwand (auf 50 Stück Leinwand 2—3 $^1/_2$ Pfd. Ultramarin), die Papiermasse, die Wäsche, die Kalkmilch beim Anstreichen, die Stärke, das Barytweiss, die Stearin- und Paraffinmasse zur Kerzenfabrikation und endlich auch den Zucker. Man hat in neuerer Zeit die Frage aufgeworfen, ob der Ultramarinzusatz zum Zucker nicht nachtheilig sei. Wenn man aber in Betracht zieht, dass das Ultramarin aus lauter der Gesundheit nicht schädlichen Substanzen besteht, dass ferner die Menge des Ultramarins im Zucker eine verschwindend kleine ist — auf 1000 Ctr. Zucker genügen in der Regel

1) Der Lapis lazuli widersteht der Einwirkung des Alauns und selbst der der Essigsäure. Das in den Sodaöfen hin und wieder sich findende Ultramarin hat dieselbe Säurefestigkeit. Die geringe Stabilität der meisten künstlichen Ultramarine zeigt, dass die Fabrikation desselben bei weitem noch nicht ihren Culminationspunkt erreicht hat.

$2^1/_2$ Pfd. Ultramarin —, so wird diese Frage unbedingt mit Nein beantwortet werden müssen.

Das grüne Ultramarin, ein glanzloses Pulver, welches namentlich als ordinäre Tüncher-, seltener als Tapetenfarbe Anwendung findet, ist mitunter mit Indigcarmin und einer gelben Zinnlackfarbe geschönt.

§. 305.

Prüfung des Ultramarins.

Man findet angegeben, dass dem Ultramarin zuweilen Indig und Berlinerblau zur Erhöhung des Farbentones zugesetzt, dass es ferner oft mit Smalte und Berlinerblau verfälscht werde. Derartige Verunreinigungen und Verfälschungen kommen wol gegenwärtig nicht mehr vor, da der Preis selbst der besseren Ultramarinsorten geringer ist, als der der genannten Substanzen. Kreide, die man früher häufig zusetzte, kommt gegenwärtig äusserst selten als Verfälschungsmittel des Ultramarins vor, da man in dem Thon und dem Alabaster ein weit geeigneteres Mittel zum Versetzen des Ultramarins hat. Schwerspathpulver und Permanentweiss findet sich dagegen in neuerer Zeit zuweilen dem Ultramarin beigemengt.

Bei dem Ultramarin ist wie bei der Anwendung jeder andern Lasurfarbe das Resultat um so schöner, je weniger davon aufgetragen werden muss. Die verschiedenen Sorten Ultramarin haben eine verschiedene Farbenkraft, über deren Grösse das äussere Ansehen des Ultramarins keinen Maassstab zur Beurtheilung bietet.

Bei der technischen Prüfung des Ultramarins sind, je nach der Art seiner Verwendung, eine Anzahl von Faktoren zu berücksichtigen, die wir im Folgenden erwähnen:

a) Der Bedarf an Bindemitteln zur Fixirung des Ultramarins ist ökonomisch wie technisch wichtig. Die verschiedenen Sorten des Ultramarins sind in dieser Beziehung äusserst verschieden und man findet deren, die ausserordentlich viel Bindemittel bedürfen, während das bessere Ultramarin nur wenig davon erfordert. Durch das Bindemittel verliert das Ultramarin an Klarheit. Je stärker der Zusatz sein muss, je weniger schön ist das Resultat.

b) Die Feinheit ist auch etwas Wesentliches bei der Verwendung des Ultramarins. Ohne dieselbe keine Farbenkraft. Bei gewöhnlichen Verwendungen von untergeordneter Bedeutung ist die Körperfeinheit des Ultramarins schon bei Tapeten und Buntpapieren nothwendig, weil sonst bei dem Transporte wie beim Gebrauche die Farbe sich abscheuert und sie sich unangenehm anfühlt. Den höchsten Werth legt man bei der Anwendung des Ultramarins zum Bedrucken von Zeugen auf Feinheit des Ultramarins. Mit der Körperfeinheit hängt das Schwimmen in Wasser zusammen. Für Bleichereien und Papierfabrikanten ist dies nöthig, für andere Gewerbe angenehm.

c) Satinirfähigkeit verlangt von dem Ultramarin nur der Tapeten- und Buntpapierfabrikant.

d) Alaunbeständigkeit des Ultramarins ist gleichfalls sehr wesentlich. Erscheint sie zunächst auch nur für den Papierfabrikanten und Drucker von Wichtigkeit, so behält sie doch auch Werth für den, der mit Leim und Stärke arbeitet. Zur Bütten- und Handpapierfabrikation ist kein anderes als säurefestes Ultramarin zu verwenden, da die stark saure Leimung es völlig zerstören würde. Für den Zeugdrucker hat die Säurebeständigkeit gleichfalls ihre Vortheile, da derselbe häufig Farben anwendet, welche freie Pflanzensäuren enthalten. Da kein Ultramarin einer heissen und concentrirten Alaunlösung auf die Dauer zu widerstehen vermag, so lässt sich nur durch Vergleichung mit anderen Sorten ein Ultramarin auf Alaunwiderstandsfähigkeit prüfen. Dasjenige Ultramarin, welches bei gleicher Farbenkraft am längsten widersteht, wird das bessere sein.

e) Den Farbenreichthum oder die Farbenkraft ermittelt man nach Büchner durch Mischen von 0,05 Grm. Ultramarin mit 1 Grm. Porcellanthon (Lenzin) und Vergleichung der Farbentöne. Es wäre wünschenswerth, wenn man ähnlich wie bei der Potasche, der Soda, dem Chlorkalk, dem Alkohol, den Gehalt, d. h. die Farbenkraft des Ultramarins durch Grade auszudrücken vermöchte. Hierzu fehlt es jedoch an einer Einheit für die Skala; wollte man das farbekräftigste Ultramarin und seine Mischungen als Skala aufstellen, so müsste dasselbe Ultramarin in den Händen Aller sich befinden. Um dies dennoch zu ermöglichen, hat Büchner unter dem Namen Ultramarinmesser eine Normalfarbe aufgestellt, deren Mischungen mit einem beliebigen Weiss die Grade ergeben. Hat man wenige Gramme des Ultramarinmessers oder ein demselben gleich farbekräftiges Ultramarin, so kann unter Benutzung der beigefügten Skala die Farbekraftbestimmung ausgeführt werden.

Skala des Ultramarinmessers.

2	Grm.	Lenzin	mit	0,5	Grm.	Ultramarin	giebt	10° Farbenkraft
2	"	"	"	0,3	"	"	"	9° "
2	"	"	"	0,2	"	"	"	8° "
2	"	"	"	0,1	"	"	"	7° "
2	"	"	"	0,05	"	"	"	6° "
2	"	"	"	0,03	"	"	"	5° "
2	"	"	"	0,02	"	"	"	4° "
2	"	"	"	0,01	"	"	"	3° "
2	"	"	"	0,005	"	"	"	2° "
2	"	"	"	0,003	"	"	"	1° "

Zum Behufe einer Mischung mischt man, nachdem man sich die vorstehende Farbenskala selbst bereitet hat, 2 Grm. Lenzin mit 0,5 Grm. Ultramarin und vergleicht die Mischung mit den Probemischungen. Mit welcher dieser Mischungen die Probe übereinstimmt, deren Farbegrad drückt sie aus.

Guimet mischt das Ultramarin mit geschlämmter Kreide, um aus der Farbe der entstehenden Mischung das Farbevermögen und den merkantilen Werth der Probe zu bestimmen. Barreswil's Verfahren beruht auf gleichem Princip, nur bedient er sich zum Mischen des Permanentweisses (künstlicher schwefelsaurer Baryt). Er wägt zwei Mal 20 Grm. Permanentweiss ab, welche beiden Portionen er in zwei Reibschalen bringt; von jeder der zu untersuchenden Ultramarinsorten nimmt er 0,5—1 Grm. in zwei Uhrgläsern. Man giebt nun einen Theil von der ersten Sorte zum Permanentweiss und mischt auf das innigste; ebenso verfährt man auch mit den andern Sorten, bis beide Pulver dieselbe Farbennüance zeigen. Nachdem dies geschehen, werden beide Schälchen zurückgewogen und der relative Werth des Ultramarins nach der Gewichtsdifferenz, welche beide Proben gegen einander zeigen, bestimmt. Angenommen z. B., man hätte von der einen Probe die doppelte oder dreifache Menge bedurft, um gleiche Färbung der Mischung hervorzurufen, so ist der Farbenwerth jener zwei- bis dreimal geringer als dieser Probe.

Nach Bernheim ermittelt man die Farbenstärke einer Ultramarinsorte auf folgende Weise: Man verdünnt 2 Loth Schwefelsäure mit 20 Loth Wasser, man wägt ferner von den zu vergleichenden Ultramarinsorten gleiche Mengen (50—100 Gran) ab und bringt jede Probe in ein besonderes Glas, tröpfelt nun von der Säure unter Umschütteln dazu, bis die blaue Farbe in eine röthliche verwandelt ist und man keine blauen Punkte mehr bemerkt. Die verbrauchte Schwefelsäure misst den Grad der färbenden Kraft. Findet beim Uebergiessen des Ultramarins mit der Säure starkes Aufbrausen statt, ein Beweis, dass das Ultramarin mit kohlensaurem Kalk vermischt ist, so ist es klar, dass die Bernheim'sche Probe nicht angewendet werden kann.

Bei dem Ultramarin können niemals Preisvergleichungen verschiedener Fabrikate, gestützt auf einfaches Besichtigen der Farbe, maassgebend sein. Zwei Sorten Ultramarin, die gleiches Aussehen besitzen, können allein durch den Unterschied der Farbenkraft um 100 bis 200 Proc. Werthdifferenz ergeben, abgesehen von den sonstigen Eigenschaften.

In neuerer Zeit trifft man grüne, gelbe und schwarze Farben im Handel, welche uneigentlich Ultramarin genannt werden. Die grüne Farbe ist geschlämmtes Rohultramarin, zuweilen, obschon selten, eine Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul (Rinmann's Grün), die schwarze Farbe ist eine fein zertheilte Kohle (Weinrebenschwarz), das gelbe Ultramarin ist entweder chromsaures Barium (Barytgelb, *Jaune de Steinbühl;* vergl. Seite 444) oder chromsaures Calcium.

XIV. Die Seifenbereitung[1]).

§. 306.

Geschichtliches und Allgemeines.

Die Seife (savon, *soap*), in der gewöhnlichen Bedeutung des Wortes, ist das Produkt der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf Fette und besteht wesentlich aus stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Kalium und Natrium[2]). Dass die Fettsubstanzen die Eigenschaft besitzen, durch die Einwirkung der Alkalien in eigenthümliche Verbindungen — Seifen — übergeführt zu werden, war schon längst vor unserer Zeitrechnung bekannt, jedoch finden wir bei vorchristlichen

1) Literatur: J. Dumas, Handbuch d. angewandten Chemie, Nürnberg 1844 Bd. VI p. 739; Dictionnaire de chim. industrielle, Paris 1864 Tome III p. 342; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1852 Class XXIX p. 605 (Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung des Jahres 1851, Berlin 1853 Bd. III p. 503); W. Stein, Bericht der Beurtheilungs-Commission der Ausstellung in München 1854, München 1855 IV. Gruppe p. 20; J. S. Stas, Reports by the Juries, London 1863 Class IV p. 8; Rapports belges sur l'exposition universelle de Londres 1862, Bruxelles 1863 (im Auszuge Jahresbericht 1864 p. 628); Schubarth, Amtl. Bericht über die Pariser Ausstellung im Jahre 1855, Berlin 1856 p. 251; Fourcade, Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 157; A. Bauer, Oesterr. Bericht über die Weltausstellung in Paris 1867, Wien 1869 VI p. 240; H. Perutz, Industrie der Fette und fetten Oele, Berlin 1864; G. J. Mulder, Die Chemie der austrocknenden Oele. Bearbeitet von J. Müller, Berlin 1867; J. G. Greve, Anleitung zur Fabrikation der Seife, 2. Aufl. Hamburg 1844; F. W. Weise, Der praktische Seifenfabrikant, Leipzig 1854; C. Deite, Darstellung der Seifen (des VI. Bandes 2. Gruppe von Bolley's Handbuch der chem. Technologie bildend), Braunschweig 1867; G. W. Septimus Piesse, The art of perfumery, 2. edition, London 1857 (französische Ausgabe unter dem Titel: S. Piesse, Odeurs, parfums et cosmétiques. Annoté par O. Reveil, Paris 1865; deutsche Bearbeitung unter dem Titel: H. Hirzel, Toiletten-Chemie, 2. Aufl. Leipzig 1866); R. Wagner, Jahresbericht der chem. Technologie, Leipzig 1856—1870.

2) Nach dem wissenschaftlichen Sprachgebrauche versteht man unter dem Namen Seifen alle Salze der fetten Säuren. In technischer Hinsicht sind ausser der gewöhnlichen Seife noch wichtig die Kalkseife, die Thonerdeseife, die Bleiseife (Bleipflaster), die Kupfer- und Eisenseife.

Schriftstellern keine bestimmte Erwähnung der Seife. Zwar kommt in der lutherischen Bibelübersetzung der Ausdruck Seife an zwei Stellen (Jerem. 2, 22 und Maleachi 3, 2) vor, allein schon Beckmann[1]) hat nachgewiesen, dass das hebräische Wort Borith, welches Luther mit Seife übersetzte, vielmehr mineralisches Laugensalz (d. i. Soda) bedeutet. Eine der ältesten Badescenen, über welche wir Mittheilung besitzen, ist die, welche Homer[2]) aus dem Lande der Phäaken meldet. Nausikaa erhielt, als sie mit ihren Begleiterinnen hinaus zum Flusse zog, Speisen und Wein, auch Oel in goldener Flasche, sich damit zu salben, aber Seife erhielt sie nicht. Die homerischen Jungfrauen kannten demnach diesen Gegenstand noch nicht.

Die erste bestimmte Nachricht über Seife finden wir bei Plinius, welcher erzählt, die Seife werde aus Talg und Asche und zwar am besten aus Buchenasche und Ziegentalg bereitet; man habe harte und weiche oder flüssige. Inzwischen findet man doch den Gebrauch der Asche und der Lauge in spätern Zeiten zum Waschen erwähnt. Nach dem Pollux haben schon Aristophanes und Plato die *κονία* als ein Waschmittel genannt, wobei ausdrücklich bemerkt wird, dass darunter Aschenlauge zu verstehen sei. Mit dieser Lauge wurden die Wein- und Oelfässer gereinigt, auch sogar die Statuen der Götter in den Tempeln damit gewaschen. Dass die Lauge mit ungelöschtem Kalk verstärkt werden könne, das war wenigstens schon zur Zeit des Paulus Aegineta bekannt. Das gebräuchlichste Waschmittel des Alterthums aber war der gefaulte Harn. Um Vorrath davon zu erhalten, stellten die Wäscher die Fullonen, grosse Gefässe, an die Strassenecken und holten dieselben ab, wenn sie von den Vorübergehenden gefüllt waren.

Nach Plinius wird die Seife von Geber im 2. Jahrhundert n. Chr. und später von maurischen Schriftstellern noch häufig erwähnt. Es möchte unausführbar sein, die allmälige Fortentwickelung der Seife von jener Epoche Schritt für Schritt zu verfolgen, so viel steht aber fest, dass wir in der Mitte des 17. Jahrhunderts die Seifensiederei bereits als ein blühendes Gewerbe sehen. Von den Genuesen, welche bei Beginn des 17. Jahrhunderts fast ausschliesslich im Besitze der Seifenfabrikation waren, lernten die Franzosen. Unter Colbert ward sie in Toulon und Marseille eingebürgert. Ludwig XIV. ertheilte dem Lyoner Kaufmann Pierre Rigat im Jahre 1666 ein ausschliessliches Patent zur Fabrikation aller Arten von Seifen. Die Aufhebung des Monopols führte zu der Einrichtung der *prud'hommes*, welche gegen Ende des 17. Jahrhunderts mit Ueberwachung der Seifenindustrie und des Handels mit Seife betraut wurden. Beide machten der Gesetzgebung in Frankreich länger als ein Jahrhundert hindurch viel zu schaffen. Während

1) Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen IV p. 14.
2) Odyss. VI v. 91.

der Monate Juni, Juli und August war die Fabrikation verboten; das Oel der jüngsten Ernte durfte nicht vor dem 1. Mai zur Seifenbildung verwendet werden; der Gebrauch anderer Oele als von Oliven war verpönt; die Fabrikanten durften sich gegenseitig weder über den Ankauf des Olivenöls, noch über die Verkaufspreise der Seife verständigen u. s. w. Die Revolution von 1789 machte dieser Vielregiererei ein schnelles Ende. Napoleon I. führte die Fabrikzeichen für die Seifenindustrie ein und schloss durch sein Prohibitivsystem alle ausländische Concurrenz aus. Vor dem Bekanntwerden der künstlichen Soda aus Kochsalz versah Marseille fast ganz Frankreich mit Seife und grosse Mengen wurden ausserdem nach allen Häfen der Welt verschickt. Diesem Monopole wurde aber von Jahr zu Jahr mehr Abbruch gethan, indem in allen Städten Frankreichs, Englands und Deutschlands zahlreiche Seifenfabriken entstanden, welche statt des Olivenöles Talg, Palmöl, Oelsäure, Cocosnussöl und andere Fette verarbeiteten. Wie bedeutend indessen in der jüngsten Zeit die Seifenindustrie in Marseille noch war, erhellt aus folgenden Angaben: Grossbritannien führte im Jahre 1852 7,250,000 Kilogr. Seife aus, Marseille allein exportirte in jenem Jahr 8,500,000 Kilogr. Im Jahre 1848 bestanden in Marseille 40 Fabriken, in denen 700 Arbeiter jährlich 500,000 metrische Centner Seife darstellten, welche einen Werth von 45 Millionen Franken repräsentirten. Die neuesten Angaben vom Jahre 1868 melden $60^1/_2$ Millionen Kilogr. (= 1,200,000 Zollcentner) und zwar 54 Mill. für das Inland, $6^1/_2$ Mill. für das Ausland, mit einem Totalwerth von 50 Mill. Franken (= $13^1/_2$ Mill. Thaler).

§. 307.

In **Deutschland** war bis vor ungefähr 25—30 Jahren die Seifenindustrie Hausgewerbe, jedenfalls Kleingewerbe. Seitdem aber an die Stelle des herkömmlichen Talges die vegetabilischen Fette und die Oelsäure traten, ist sie zur Fabrikindustrie geworden und wird — wie W. Stein[1]) mit Recht bemerkt — in nicht ferner Zeit nicht mehr mit Vortheil als Kleingewerbe betrieben werden können.

In keinem Lande wol hat die Seifenindustrie sich dergestalt entfaltet, als in **Grossbritannien**. Die Consumtion für häusliche Zwecke ist der enormen Produktion fast parallel. Der ausserordentliche Seifenverbrauch liegt wol einerseits in der grössern Verfeinerung, welche das Gesammtleben der englischen Nation charakterisirt, andererseits aber auch in der Zusammendrängung von grossen Menschenmassen in ungeheuren Städten, wo bei dem ausschliesslichen Verbrauch von

1) W. Stein, Bericht d. Münchn. Ausstellung, München 1855 Gruppe IV p. 20.

Steinkohlen als Brennmaterial der Verbrauch beträchtlicher Mengen Seife zur starren Nothwendigkeit wird. Die Erhebung der Seifensteuer[1]) stört den englischen Fabrikanten in einem gewissen Grade in der freien Ausübung seiner Arbeiten und verhindert namentlich die Umwandelung der rohen Seife in Toiletteseife, indem erstere zu diesem Behufe umgesotten und geklärt werden muss, ehe sie parfümirt und in Tafeln geformt werden kann. Dieser Zwang hat in England zu einem besondern Gewerbe Veranlassung gegeben, nämlich zu dem Gewerbe des Seifenraffinirers (*soap-remelter*) im Gegensatze zu dem Seifenfabrikanten (*soap-maker*), bei dem er die rohe Seife kauft.

Die Seifenfabrikation konnte erst rationell und schwunghaft betrieben werden, seitdem einerseits Chevreul in seinen classischen Untersuchungen uns mit der Natur der Fette und somit auch mit dem Wesen des Verseifungsprocesses bekannt machte, andererseits die Entwickelung der Sodaindustrie einen wichtigen Anstoss gab. Nicht länger auf die theuere Potasche und die unsichere und stets geringe Ausbeute an Soda aus Barilla, Blanquette, Salicor, Kelp und Varech beschränkt, konnte sich die Seifenindustrie in einer Weise entwickeln, welche früher nicht geahnt wurde. Als mächtiger Hebel der Sodafabrikation, die auf das innigste mit fast allen Zweigen chemischer Gewerbthätigkeit verschmolzen ist, bildet die Seifenbereitung eines der wichtigsten Glieder in der Entwickelungsgeschichte der chemischen Gesammtindustrie.

§. 308.

Rohmaterialien der Seifenfabrikation.

Die zur Fabrikation der Seife angewendeten Rohmaterialien sind zweierlei Art, sie sind Fettsubstanzen und Lösungen von ätzenden Alkalien oder Laugen.

Die wichtigsten dieser Fettsubstanzen sind das Palmöl, das Illipeöl, die Galambutter, das Cocosnussöl, der Talg, das Schmalz, das Olivenöl, der Thran, das Leinöl und Hanföl, die Oelsäure und das den vorstehenden Substanzen sich anschliessende Harz.

Das Palmöl.

Das Palmöl (huile de palme, *palm-oil*) ist ein vegetabilisches Fett, welches aus der Frucht einer Palmenart, *Avoira Elais* oder *Elais*

1) Die Steuer auf Seife wurde in Grossbritannien 1711 eingeführt und betrug damals 1 Penny für das Pfund. Seit 1833 beträgt die Steuer auf harte Seife $1^1/_2$ Penny, auf weiche Seife 1 Penny. Gegenwärtig wird die Steuer immer noch nach dieser Norm erhoben, jedoch mit einem Aufschlage von 5 Proc. auf die Summe der bezahlten Steuer.

guianensis, nach Anderen dagegen von *Cocos butyracea*, *C. nucifera* und *Areca oleracea* in Guinea und Guyana gewonnen wird. Es ist von rothgelber Farbe, von Butterconsistenz und von starkem und angenehmem Geruch, welcher an den der Veilchenwurzel erinnert. Im frischen Zustande schmilzt es bei 27°, der Schmelzpunkt steigt aber mit der Zeit bis auf 31° und selbst 36°, da die in dem Palmöl enthaltenen Fette sich mit der Zeit in Glycerin und freie fette Säuren zersetzen. Es besteht zum grössten Theile aus Palmitin und kleinen Mengen von Oleïn. G. Tissandier fand (1869) in drei Sorten Palmöl von Guinea:

	I.	II.	III.
Wasser	8,25	3,12	3,00
Asche	0,45	1,22	2,50
Organische Unreinigkeiten	1,01	0,80	1,12
Fettsubstanz	90,29	95,86	93,38
	100,00	100,00	100,00

Das Palmitin, früher mit dem Margarin verwechselt, wird durch Alkalien verseift und dadurch in Glycerin und palmitinsaures Kalium verwandelt:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Palmitin (Tripalmitin)} \left.\begin{array}{l}C_6H_5\\(C_{32}H_{31}O_2)_3\end{array}\right\} O_6\\ \text{Wasser } 6\,HO\end{array}\right\} = \text{Glycerin} \left.\begin{array}{l}C_6H_5\\H_3\end{array}\right\} O_6 \text{ und}$$

$$\text{Palmitinsäure } 3\left\{\begin{array}{l}C_{32}H_{31}O_2\\H\end{array}\right\} O_2.$$

Die Palmitinsäure, der Stearinsäure sehr ähnlich und oft mit dieser verwechselt, ist eine feste, weisse und krystallinische fette Säure, welche bei 62° schmilzt. Das Palmöl enthält oft $^1/_3$ seines Gewichtes freie Palmitinsäure und diese Menge nimmt mit dem Alter des Oeles noch zu.

Das Palmöl ist der Gegenstand eines wichtigen Handels an den afrikanischen Küsten[1]). Unter allen Materialien, welche der Zollverein zum Fabrikgebrauche (zur Seifen- und Kerzenfabrikation) aus dem Auslande bezieht, befindet sich nicht einer, dessen Verbrauch so gestiegen ist, wie der des Palm- und Cocosnussöles. Im Zollverein war die Einfuhr an diesen Pflanzenfetten:

im Jahre	1849	188,932	Ctr.
" "	1850	157,609	"
" "	1851	181,925	"
" "	1852	232,754	"
" "	1853	211,455	"
" "	1856	204,326	"
" "	1858	402,510	"
" "	1860	511,034	"
" "	1865	469,923	"
" "	1867	540,338	"

1) In Guinea wurden 1868 gegen 80,000 Tonnen Palmöl producirt, davon gingen 3000 Tonnen nach Frankreich und 77,000 Tonnen nach Amerika, England, Holland und Belgien.

Der rothgelbe Farbstoff des Palmöles wird während der Verseifung nicht zerstört, so dass die aus rohem Palmöl dargestellte Seife (Palmseife, *palm-soap*) eine gelbe Farbe besitzt. Zerstört man aber den Farbstoff des Palmöles durch chemische Mittel (Bleichen des Palmöles), so erhält man ein nur schwach gefärbtes Fett, das bei der Verseifung eine weisse Seife liefert.

Das Bleichen des Palmöles kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Nach dem Verfahren von Payen setzt man das Oel bei einer Temperatur von 100° der vereinigten Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit aus. In England verfährt man dabei auf folgende Weise: Auf einem freien, doch vor schlechter Witterung geschützten Platze stellt man grosse Behälter aus Tannenholz aus, deren Gestalt der in der Bierbrauerei gebräuchlichen Kühlschiffe ähnlich ist. In diesen Behältern befindet sich eine 5 Centim. dicke Schicht des zu bleichenden Palmöles, ferner 20—25 Centim. Wasser, das durch eingeführte Wasserdämpfe auf einer Temperatur von 100° erhalten wird. Nach 10—15 Stunden ist die Entfärbung beendigt. Wahrscheinlich würde diese Entfärbungsmethode an Ort und Stelle der Palmölproduktion angewendet, das beste Resultat geben.

Nach dem Pohl'schen Verfahren — eine Modifikation einer früher schon von Zier vorgeschlagenen Methode — lässt sich Palmöl, wenn es rasch bis zu 240° erhitzt und wenige Minuten bei dieser Temperatur erhalten wird, ohne Zutritt von Licht und Luft vollständig bleichen. Die Erhitzung des Palmöles geschieht möglichst rasch in gusseisernen Kesseln bis zu 240°, durch 10 Minuten wird diese Temperatur eingehalten. Man kann bequem 10—12 Ctr. Palmöl in einem Kessel erhitzen, nur darf derselbe wegen der starken Ausdehnung des Palmöles durch die Wärme nicht weiter als zu zwei Drittheilen angefüllt und muss mit einem gut schliessenden Deckel zugedeckt werden, damit man von den schon bei 140° sich entwickelnden sehr sauren, stechenden und weissen Dämpfen nicht zu leiden habe. Das Palmöl wird beim Bleichen im Grossen schöner weiss als im Kleinen und liefert eine schöne feste und weisse Seife. Der unmittelbar nach dem Bleichen auftretende brenzliche Geruch verliert sich nach längerem Lagern, ja es kommt wieder der ursprüngliche Veilchengeruch zum Vorschein. Ebenso hat die daraus dargestellte Seife einen angenehmen veilchenartigen Geruch, da der brenzliche beim Verseifen vollständig verschwindet. Zweckmässig im Grossen ausgeführt, kostet die Bleiche nach Pohl's Methode nur etwa 10 Kreuzer pro Centner; der Verlust an Palmöl beträgt dabei 0,25—1 Proc.

Watt's Verfahren, in England sehr gebräuchlich, schnell zum Ziele führend, aber auch die kostspieligste aller Bleichmethoden, beruht auf der Anwendung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure zum Zerstören des Farbstoffes des Palmöles. Man mengt 20 Ctr. geschmolzenes

Palmöl durch starkes Umrühren mit einer concentrirten Lösung von 25 Pfd. Kaliumbichromat, 8 Pfd. concentrirter Schwefelsäure und 50 Pfd. starker Salzsäure. Nach Verlauf einiger Minuten zeigt sich auf der Oberfläche ein dicker Schaum und die Flüssigkeit erscheint von grüner Farbe. Das gebleichte Oel wird durch wiederholtes Waschen mit Wasser und durch Behandeln mit heissen Wasserdämpfen von der Chromoxydlösung befreit. Der Vorgang bei dieser Bleiche ist einfach der, dass durch die Schwefelsäure aus dem Kaliumchromat Chromsäure ausgeschieden wird, welche, indem sie mit dem Farbstoff zusammenkommt, unter Sauerstoffabgabe zu Chromoxyd reducirt wird, welches sich in der zugesetzten Salzsäure zu Chromchlorid auflöst. Der freigewordene Sauerstoff zerstört den Farbstoff. Ein anderer Theil der Chromsäure dient dazu, aus der Salzsäure Chlor zu entwickeln, welches ebenfalls zur Bleichung des Palmöles beiträgt.

Die Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure zum Bleichen des Palmöles ist von Michaelis vorgeschlagen worden. Man schmilzt nach diesem Verfahren eine beliebige Menge des rohen Palmöles in einem kupfernen Kessel, bringt dazu $^1/_{16}$ seines Gewichtes fein gepulverten Braunstein, lässt Oel und Braunstein bei mässiger Wärme 5—10 Minuten in Berührung, giesst hierauf $^1/_2$ Gewichtstheil Wasser hinzu, erhitzt bis zum Sieden, bringt $^1/_{32}$ Gewichtstheil englische Schwefelsäure hinzu, rührt die Masse noch einige Zeit um und lässt sie endlich sich abkühlen. Hierbei sammelt sich das Oel über dem Wasser, während der Braunstein zu Boden fällt. Das so behandelte Oel besitzt eine gelblichgrüne, dem Olivenöle ähnliche Farbe und wird, dem Einflusse des Lichtes und der Luft ausgesetzt, so weiss als reinstes Schweineschmalz. Zu Seife versotten, liefert es eine vollkommen weisse Seife.

Davidson verwendet zum Bleichen des Palmöles Chlor, entweder in Gestalt von Chlorkalk oder eines Gemenges von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure. Da das Chlor aber seine Wirkung nicht nur auf den Farbstoff beschränkt, sondern auch zur Bildung gechlorter Palmitinsäure Veranlassung giebt, so ist es zweckmässiger, von dem Gebrauche des Chlors zu diesem Zwecke abzusehen.

§. 309.

Illipeöl und Galambutter.

Das Illipe- oder Bassiaöl, ein dem Palmöl sehr ähnliches Fett, wird aus den Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, durch Auspressen gewonnen. Es ist gelb, wird aber nach und nach am Lichte weiss und besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Butterconsistenz. Sein spec. Gewicht = 0,958. Es schmilzt bei 27—30°.

Es ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Kali und Natron verseifen es leicht; es bildet sich dabei Oelsäure, sowie zwei feste fette Säuren von verschiedenem Schmelzpunkte. Eine dieser letzteren schmilzt bei 70,5⁰ und hat den Namen Bassiasäure erhalten; sie scheint indessen mit der Stearinsäure identisch zu sein. Die andere, zwischen 55,5 und 55,6⁰ schmelzende Säure scheint Palmitinsäure zu sein.

Die Galambutter, von *Bassia butyracea*, wird zuweilen mit Palmöl verwechselt, mit dem sie viel Aehnlichkeit hat, jedoch röther von Farbe ist, schon bei 20—21⁰ schmilzt und sich übrigens wie das Palmöl verhält. Sie kommt aus dem Innern von Afrika.

An diese beiden Fette schliesst sich an das Carapaöl, aus dem öligen Kerne einer Species von *Persoonia*, einer in Bengalen und auf Coromandel wachsenden Palme, und der Vateriatalg (Pineytalg, malabarischer Talg), aus den Früchten von *Vateria indica* gewonnen; ersteres ist hellgelb und scheidet sich bei 18⁰ in Oel und festes Fett; letzterer weisslichgelb, wachsartig und schmilzt bei 35⁰.

Eine neue Fettsubstanz, welche zur Seifenbereitung verwendet wird, ist der Mafurratalg, welchen die Bewohner von Mozambique aus einer in Europa wenig bekannten Frucht (Mafurra- oder Mafutrakerne), von der Grösse der kleinen Cacaobohnen, durch Auskochen mit Wasser gewinnen. Die Mafurrakerne werden nicht nur von Mozambique, sondern auch von Madagaskar und der Insel Réunion bezogen. Das Fett ist gelblich, riecht wie Cacaobutter und ist leichter schmelzbar als Talg. Die feste Säure dieses Fettes ist nach Pimentel und Bouis Palmitinsäure.

Das Fett der Samen *Brindonia indica*, das zu Goa als Nahrungsmittel, zu Einreibungen, als Leuchtmaterial und zur Bereitung von Seife verwendet wird, ist fast weiss, schmilzt bei 40⁰, ist unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Nach den Untersuchungen von Bouis und Pimentel[1]) enthält es fast 50 Proc. Stearinsäure.

§. 310.

Cocosnussöl.

Das Cocosnussöl (Cocostalg, beurre de coco, *cocoanut-oil*) wird aus dem öligen Kerne der Cocosnüsse (*Cocos nucifera*, *C. butyracea*), die in Vorder- und Hinterindien, besonders an der Küste von Malabar und Bengalen, sowie auf Ceylon und den Malediven, ausserdem in Brasilien wachsen, durch Auspressen und Auskochen mit Wasser, in neuerer Zeit jedoch auch in Deutschland aus importirten Kernen durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gewonnen. Es ist ein weisses Fett

1) Journ. f. prakt. Chemie (1858) LXXIII p. 176.

von der Consistenz des Schweineschmalzes, aber blätteriger Beschaffenheit und unangenehmem Geruch. Es schmilzt bei 22° und erstarrt erst bei 18—20°. In gewöhnlichem Alkohol ist es nicht sehr löslich. 100 Th. absoluten Alkohols lösen 2,4 Th. bei 20° auf und 8 Th. bei 44°. Es ist leicht löslich in wasserfreiem Aether. Es besteht zum grössten Theil aus einem eigenthümlichen Fette, dem Cocinin, und aus kleinen Mengen von Oleïn. Ersteres zerfällt beim Verseifen in Glycerin und in Cocinsäure (Cocostearinsäure) $C_{26}H_{26}O_4$.

Man hat begonnen, die Oelkerne der Cocosnüsse, welche im Handel den Namen Copperah führen, nach Europa zu schaffen und erst hier auszupressen oder zu extrahiren. 210 Kilogr. dieser Kerne geben beim Auspressen bei einer Temperatur von 14—41° 120 Kilogr. Cocosnussöl. W. Wicke erhielt (1860) aus Copperah 61,57 Proc. Fett.

Das Cocosnussöl ist seit etwa 2 Decennien eine der wichtigsten Fettsubstanzen für die Seifensiederei geworden, indem es sich vorzugsweise zur Herstellung der sogenannten gefüllten Seifen eignet.

§. 311.

Talg.

Der Talg (Unschlitt, graisse, suif, *tallow*) wird durch Ausschmelzen (Auslassen) namentlich des in der Bauchhöhle angesammelten Fettes des Rindviehs und der Schafe gewonnen. Die Härte des Talges richtet sich nach der Art des Thieres, welches ihn lieferte, und nach der Fütterungsweise. Die grösste Härte erreicht der Talg bei Trockenfütterung, die geringste bei Fütterung mit den Abfällen der Brauerei und Brennerei. Der russische Talg ist weit härter als der deutsche, eine Folge der in Russland länger als acht Monate währenden Trockenfütterung. Im Allgemeinen schmilzt der Talg bei 37° und enthält 75 Proc. seines Gewichtes starres Fett, aus Stearin (Tristearin) und Palmitin (Tripalmitin) bestehend, der Rest ist Oleïn (Trioleïn). Talg, der zu lange aufbewahrt wurde, ehe man ihn aus dem Zellgewebe ausschmolz, hat einen sehr üblen Geruch und meist auch eine dunkle Farbe. Es war daher das Ausfindigmachen eines zweckmässigen Verfahrens der Reinigung des Talges, wodurch bei schneller Zerstörung und Aufschliessung der Fettzellen die Entwickelung der übelriechenden Dämpfe vermieden wird, von jeher das Streben der Techniker. Die Trennung des Fettes von der Zellensubstanz kann auf zweierlei Weise bewirkt werden, einmal durch einfaches Erhitzen des rohen Talges, wodurch die Zellenwand eintrocknet, sich zusammenzieht und dem Zelleninhalt, dem Fett, auszutreten gestattet, oder das andere Mal durch gänzliche oder theilweise Zerstörung der Membrane durch chemische Mittel, entweder durch Schwefelsäure oder durch Salpetersäure oder durch Lauge. Eine

der besten unter den vorgeschlagenen Methoden ist die von d'Arcet, bei welcher man sich der Schwefelsäure bedient und in verschlossenen Kesseln arbeitet. Die Schwefelsäure entmischt die sich bildenden Dämpfe und zerstört zum grossen Theil ihre nachtheiligen Wirkungen, zugleich erhält man mehr und besseren Talg. Bei Anwendung eines verschlossenen Kessels leitet man die sich entwickelnden Dämpfe entweder in den Feuerraum oder in einen Verdichtungsapparat. Man wendet nach d'Arcet auf 100 Th. in Stücke zerschnittenen Talg 1 Th. Schwefelsäure und 50 Th. Wasser an. Während bei dem gewöhnlichen Verfahren des Ausschmelzens der Verlust gewöhnlich 15 Proc. beträgt, vermindert er sich bei dem d'Arcet'schen Verfahren auf 5—8 Proc.

Nach der Methode von Lefebvre werden 100 Th. gehackter Talg mit 1 Th. Schwefelsäure oder 1 Th. Salpetersäure und 30 Th. Wasser 3—4 Tage lang digerirt, damit die häutigen Theile gehörig von der Säure durchdrungen werden, und dann der Talg mit Wasser ausgeschmolzen. Appert empfiehlt 100 Th. Talg mit 30 Th. Wasser in Papin'schen Digestoren bei 115—130° auszuschmelzen. Der nach dieser Methode gewonnene Talg ist hart, weiss und geruchlos.

Evrard schlägt vor, behufs des Auslassens des Talges auf 300 Th. Talg die Lösung von 1 Th. calcinirter Soda in 200 Th. Wasser zu nehmen und 6—8 Stunden lang Dampf einzuleiten. Die Lauge enthält nach dem Ausschmelzen 0,25—0,5 Proc. des Talges an fetten Säuren, welche daraus durch Schwefelsäure abgeschieden werden können. Nach von Faist und W. Stein angestellten Versuchen ist das Evrard'sche Verfahren, namentlich was Schönheit des Produktes betrifft, bei frischem Talge entschieden zu empfehlen, nicht aber bei altem und schlechtem, der auf diese Weise nicht geruchlos geschmolzen werden konnte.

Da der üble Geruch von altem Talg bekanntlich davon herrührt, dass die darin enthaltenen häutigen und fleischigen Theile in Fäulniss übergehen, welche auch zum Theil auf das Fett übertragen wird, wodurch Verbindungen der flüchtigen fetten Säuren mit Ammoniak und Ammoniakbasen, wol auch Körper wie Leucin, Tyrosin u. s. w. sich bilden, so versuchte W. Stein[1]) den Geruch beim Talgschmelzen zu beseitigen, entweder durch Verhinderung der Fäulniss oder Unterdrückung der bereits eingetretenen, oder durch Geruchlosmachen der riechenden Fäulnissprodukte. Schweflige Säure und Gerbsäure gaben ein nur ungenügendes Resultat. Ein besserer Erfolg wurde durch die Anwendung von Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser erzielt, womit der Talg vor dem Ausschmelzen digerirt wurde; für die Praxis erscheint dieses Verfahren jedoch nicht geeignet, weil sich durch

1) Jahresbericht 1855 p. 392.

die Digestion des rohen Talges mit der sauren Flüssigkeit aus der Membransubstanz eine nicht geringe Menge Leim gebildet hatte, dessen Lösung mit dem Talg zu einer Art Emulsion zusammengetreten war, aus welcher sich der Talg nicht abschied. Kalkwasser, in welches man den alten Talg legte, um unlösliche Kalksalze der fetten Säuren zu bilden, erwies sich als unzureichend. Die besten Resultate gab die Anwendung des Stein'schen Kohlendeckels, um die während des trockenen oder nassen Ausschmelzens entweichenden Riechstoffe unschädlich zu machen. Dieser Kohlendeckel besteht aus einem 10 bis 12 Centim. breiten mit Packleinwand überspanntenSiebkranz, der dampfdicht auf die Mündung des Schmelzgefässes aufgesetzt werden kann und mit einem Gemenge von gelöschtem Kalk und frisch ausgeglühten Holzkohlen angefüllt ist. Alle aus dem schmelzenden Talg entweichenden Dämpfe waren bei ihrem Austritte aus dem Kohlendeckel vollkommen geruchlos. Die Anwendung des Kohlendeckels hat jedoch den Uebelstand, dass für jede Schmelze eine neue Füllung des Deckels mit Kalk und Kohlen erforderlich ist. Aus diesem Grunde sprechen sich Grodhaus und Fink[1]) gegen den Kohlendeckel aus und empfehlen zur Beseitigung der Dämpfe und Riechstoffe, welche sich beim Schmelzen des Talges entwickeln, die Ableitung dieser Dämpfe mittelst eines Rohres nach dem Schornstein einer im Gange befindlichen Feuerung. Auch bei der Kesseleinrichtung von W. H. Pinner[2]) (in New-York) werden die Gase zur Verbrennung in die Kesselfeuerung geführt.

§. 312.

Der Apparat von Fouché zum Ausschmelzen des Talges hat folgende Einrichtung. Fig. 161 zeigt den Vertikaldurchschnitt, Fig. 162 den Horizontaldurchschnitt nach der Linie 1—2 der Fig. 161, Fig. 163 den Horizontaldurchschnitt nach der Linie 3—4.

A ist der Kessel, in welchem das Schmelzen vorgenommen wird; er ist mit einem kupfernen Dorn versehen, welcher durch eiserne Ringe und Bolzen daran befestigt ist. Dieser Dorn hat eine Oeffnung zum Einbringen des Talges, welche durch den Deckel *C* verschlossen werden kann. Der Deckel wird durch Zwingen *Z* befestigt und wird durch eine über eine Rolle gehende Kette bewegt; er ist mit einer Oeffnung *D* versehen, damit man in den Kessel hineinsehen kann, ohne den Deckel in die Höhe ziehen zu müssen. Diese Oeffnung ist durch einen Deckel verschliessbar. Der Dampfraum *E* ist mit einem Sicherheitsventil *R* versehen. Das mit dem Hahn *O* versehene Rohr *P* führt die Dämpfe nach beendigter Operation in den Condensator *U*. In das am Boden

1) Jahresbericht 1856 p. 382.
2) Jahresbericht 1867 p. 330.

des Kessels befindliche Spiralrohr F leitet man durch L Wasserdampf, welcher aus dem andern Ende desselben M nebst dem verdichteten Wasser wieder zum Dampfkessel zurückströmt. Die einzelnen Windungen

Fig. 161.

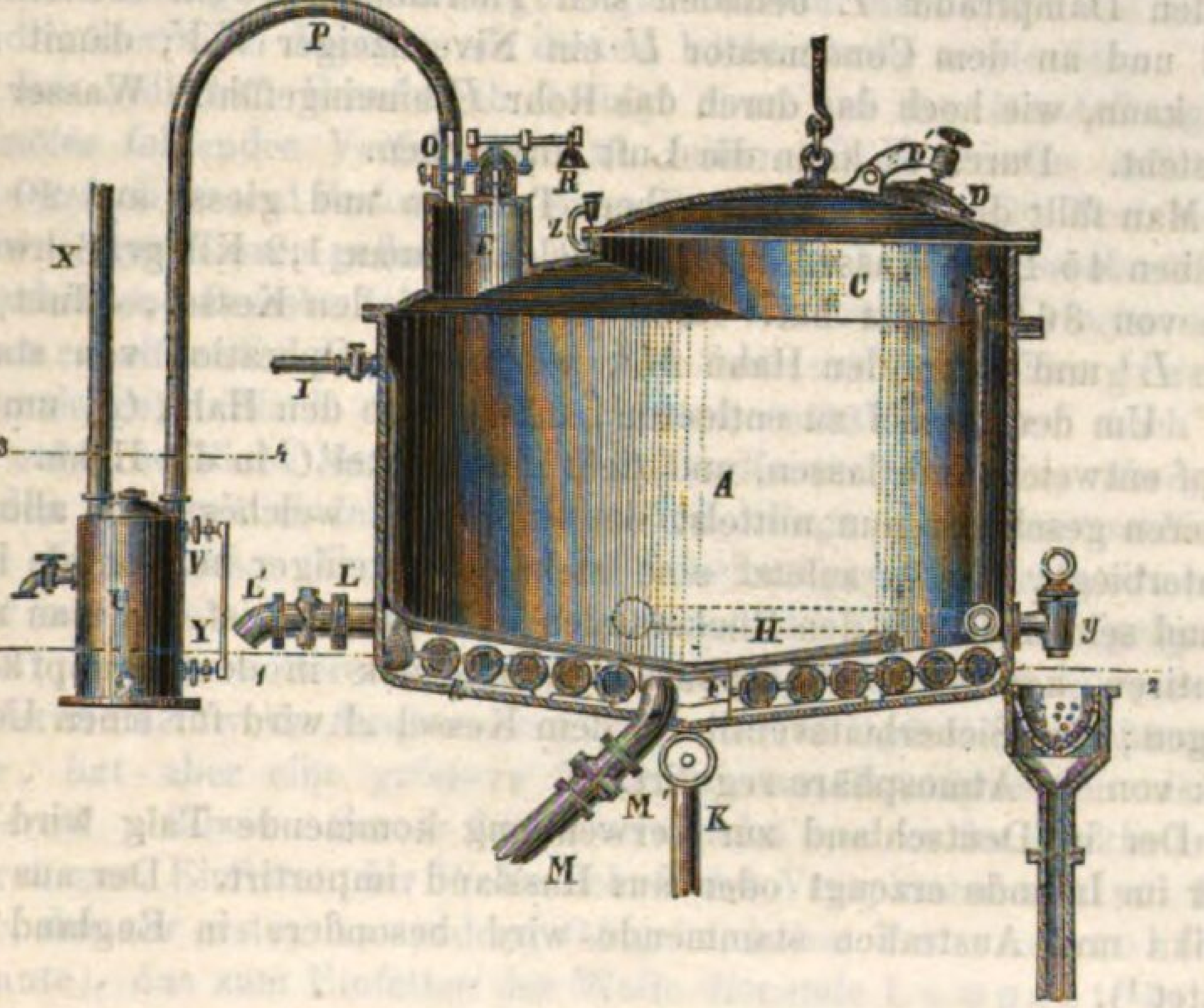


Fig. 162.

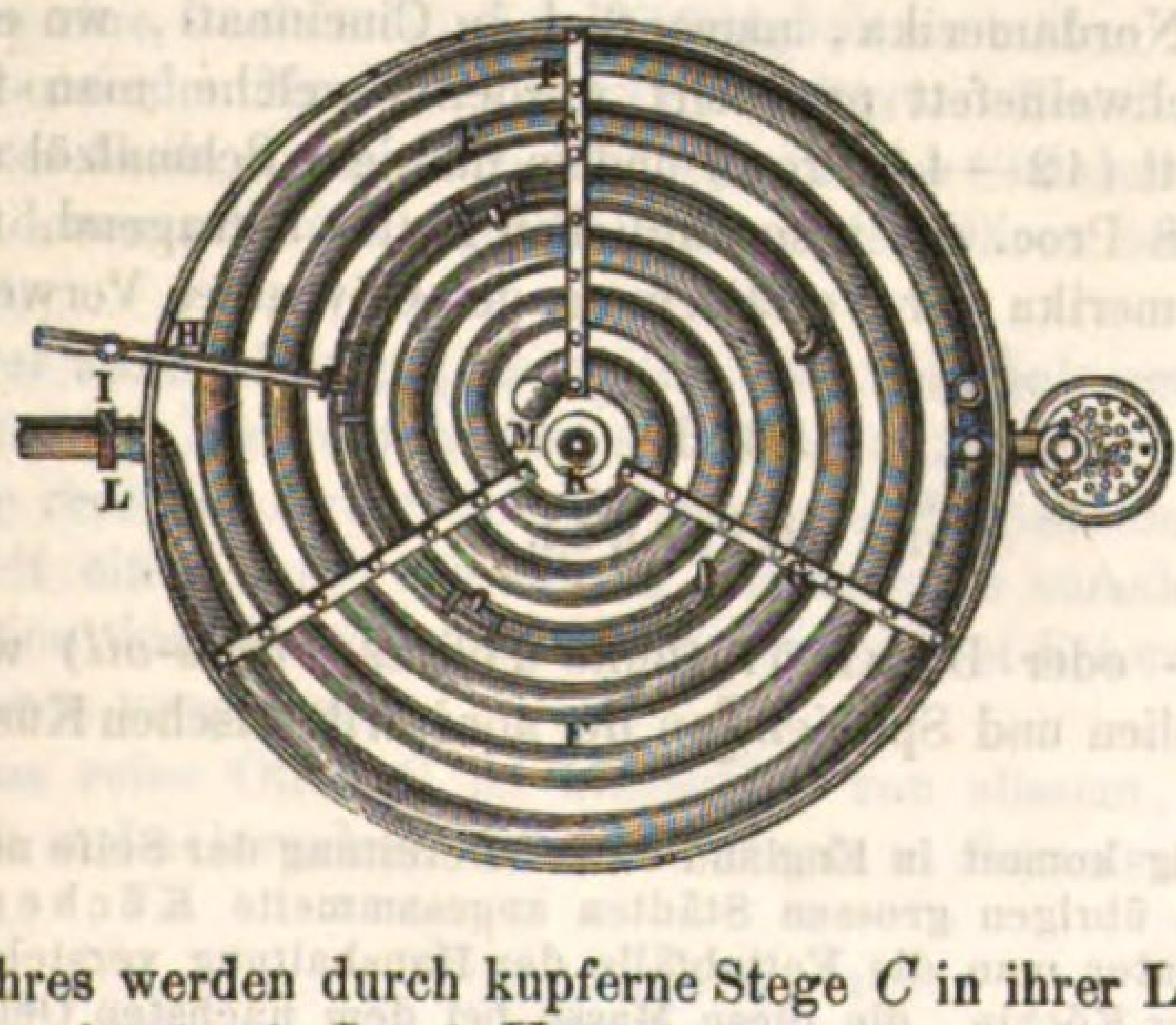
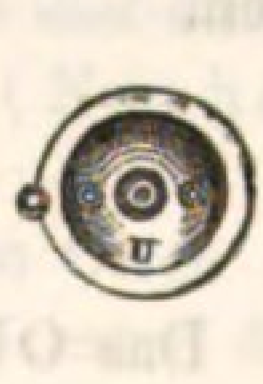


Fig. 163.



des Rohres werden durch kupferne Stege C in ihrer Lage erhalten. Der Dampf geht durch I und H in den unteren Theil des Kessels. Durch ein Rohr mit Gelenk I wird der Talg aus dem Kessel abgelassen; das

obere kugelförmige Ende dieses Rohres ist durchlöchert und wirkt als Sieb; durch das Gelenk steht das Rohr mit dem Hahn *Y* in Verbindung, durch welchen man den Talg in ein darunter befindliches Sieb ausfliessen lässt. Durch die Röhre *K* am Boden des Kessels werden nach der Operation die Rückstände vom Ausschmelzen des Talges abgelassen. Auf den Dampfraum *E* befinden sich Thermometer, ein Sicherheitsventil und an dem Condensator *U* ein Niveauzeiger *V V*, damit man sehen kann, wie hoch das durch das Rohr *P* hineingeführte Wasser und Fett steht. Durch *X* kann die Luft entweichen.

Man füllt den Kessel mit rohem Talg an und giesst auf 20 Ctr. desselben 45 Liter Wasser dazu, zu welchem man 1,2 Kilogr. Schwefelsäure von 36° gesetzt hat. Man verschliesst den Kessel, öffnet den Hahn *L'* und dann den Hahn *M'*, worauf die Operation von statten geht. Um den Kessel zu entleeren, öffnet man den Hahn *O*, um den Dampf entweichen zu lassen, und zieht den Deckel *C* in die Höhe. Das Entleeren geschieht nun mittelst des Rohres *I*, welches man allmälig herunterbiegt, bis es zuletzt eine mehr oder weniger horizontale Lage hat und sein Ende mit den Rückständen in Berührung ist, die man nicht decantiren kann. 3 Atmosphären Dampfdruck in dem Dampfkessel genügen; das Sicherheitsventil auf dem Kessel *A* wird für einen Ueberdruck von $^1/_2$ Atmosphäre regulirt.

Der in Deutschland zur Verwendung kommende Talg wird entweder im Inlande erzeugt oder aus Russland importirt. Der aus Südamerika und Australien stammende wird besonders in England verarbeitet [1]).

Das Schmalz (Schweineschmalz) findet in Europa seines hohen Preises wegen in der Seifensiederei nur selten Anwendung, in grosser Menge dagegen in Nordamerika, namentlich in Cincinnati, wo enorme Quantitäten von Schweinefett producirt werden, welche man fabrikmässig in festes Fett (42—44 Proc.) und in flüssiges Schmalzöl (*lard-oil*), gegen 56—58 Proc. des ursprünglichen Fettes betragend, trennt. Letzteres soll in Amerika zur Verfälschung des Olivenöles Verwendung finden.

§. 313.

Das Olivenöl.

Das Oliven- oder Baumöl (huile d'olives, *olives-oil*) wird in der Provence, in Italien und Spanien, an der nordafrikanischen Küste etc.

1) Zu dem Talg kommt in England zu der Bereitung der Seife noch der in London und den übrigen grossen Städten angesammelte Küchenstoff (*kitchen-stuff*), worunter man die Fettabfälle der Haushaltung versteht. Sie sind ein Accidenz der Köchin, die diese Masse bei dem nächsten Oelkrämer verkauft. Von dort wird sie von eigenen Leuten (*stuff-collectors*) abgeholt und in die Seifensiedereien gebracht.

aus den Oliven, den Früchten des Oelbaumes (*Olea europaea*), aus der Familie der Jasmineen, gewonnen. Es ist für die Güte des Oeles nothwendig, die Einsammlung der Oliven zu der geeignetsten Zeit vorzunehmen, d. h. in den Monaten November und December. Nur die vollkommen reifen Oliven geben ein Oel ohne allen Nebengeschmack, die nicht hinlänglich zur Reife gelangten liefern ein herbes und bitteres Oel, die überreifen dagegen ein dickes, leicht ranzig werdendes.

Im südlichen Frankreich befolgt man bei der Darstellung des Olivenöles folgendes Verfahren: Die reifen Oliven werden auf einer Mühle gemahlen und dadurch in einen Brei verwandelt; der Brei kommt in platte, aus Binsen geflochtene Körbe oder Säcke oder zweckmässiger in rosshaarene Pressbeutel und darin unter die Presse. Das beim ersten Pressen erhaltene Oel ist die vorzüglichste Sorte und heisst Jungfernöl (huile vierge). Nach dem ersten Pressen enthält der Brei noch eine nicht unbeträchtliche Menge Oel; um dasselbe zu gewinnen, übergiesst man den Brei mit siedendem Wasser und bringt ihn dann von Neuem unter die Presse. Ungeachtet des zweimaligen Auspressens bleibt immer noch Oel genug in den Oelkuchen oder Oeltrestern (grignons) zurück, um die weitere Behandlung derselben vortheilhaft zu machen. Das durch das zweite Auspressen gewonnene Oel besitzt eine schöngelbe Farbe, hat aber eine grössere Neigung zum Ranzigwerden als das Jungfernöl. Gewisse Sorten davon verwendet man in der Türkischrothfärberei, zum Einfetten der Wolle behufs des Vorspinnens u. s. w. Dasjenige, das zur ersten Anwendung fähig ist, heisst Tournantöl (huile tournante), das zum Einfetten der Wolle dienende Lampantöl (huile lampante). Ersteres reagirt sauer, enthält also freie fette Säuren, ist dick, trübe und ranzig und besitzt die Eigenschaft, mit kohlensauren Alkalien eine emulsionähnliche Flüssigkeit zu bilden, die in der Türkischrothfärberei den Namen Weissbad führt. Ein dickes, unreines, sogenanntes Huile d'enfer scheidet sich in den Cisternen (enfers genannt) ab, in denen man das zum Auspressen der Oliven benutzte Wasser aufbewahrt.

Der zweimal ausgepresste Brei wird nochmals gemahlen und darauf ausgepresst. Das durch dieses Verfahren gewonnene Oel (Nachöl, huile de recense) eignet sich nur zur Seifenfabrikation.

Seit einer Reihe von Jahren hat man an verschiedenen Orten die Extraktion des Olivenöls aus den Oliven mittelst Schwefelkohlenstoff dem Auspressen vorgezogen.

Das reine Olivenöl ist blassgelb, von süssem, angenehmem Geschmack und schwachem Geruch. Nach v. Saussure ist sein spec. Gewicht:

0,9192 bei 12°
0,9109 bei 25°
0,8932 bei 50°
0,8624 bei 94°

Es erstarrt bei einigen Graden unter Null. Das warm ausgepresste Oel enthält mehr festes Fett als das auf kaltem Wege gewonnene. Lefort erhielt bei der Analyse des Olivenöls:

Kohlenstoff	77,51	77,20
Wasserstoff	11,56	11,35
Sauerstoff	10,93	11,45
	100,00	100,00

Die Preisverschiedenheit der Oele veranlasst häufige Verfälschungen, so wird das zum Speisen bestimmte Olivenöl mit geringeren Oelen, namentlich mit Mohnöl und Specköl (*lard-oil*), das zum Fabrikgebrauch dienende Olivenöl mit Rüböl etc. verfälscht. Die vorgeschlagenen Methoden, die Beimengungen zu ermitteln, sind indessen noch sehr unvollkommen.

Lefebvre will die fetten Oele durch ihr specifisches Gewicht von einander unterscheiden; er hat zu diesem Zwecke eine Art Aräometer, Oleometer genannt, construirt, dessen Skala die specifischen Gewichte von 0,8 bis zu 0,94 bei 15° enthält; jedem specifischen Gewicht entspricht ein käufliches Oel, der Zahl 0,917 z. B. das Olivenöl, 0,925 das Mohnöl, 0,939 das Leinöl. Mittelst dieser Daten hofft Lefebvre selbst die Quantitäten der gemischten Oele zu ermitteln; die specifischen Gewichte vieler Oele liegen aber einander so nahe, dass man unmöglich genaue Resultate erlangen kann; ausserdem ist es noch keineswegs bewiesen, dass Oele von gleichem Ursprung stets das constante spec. Gewicht besitzen, das dieses Verfahren ihnen zuschreibt.

Die Oelprobe von Poutet gründet sich auf den Umstand, dass reines Olivenöl mit $^1/_{12}$ von einer Auflösung von 6 Th. Quecksilber in $7^1/_2$ Th. Salpetersäure geschüttelt, in einen weissen festen Körper, in Elaidin übergeht. Mohnöl und trocknende Oele bleiben flüssig; eine Sorte Olivenöl wird demnach um so stärker mit diesen Oelen vermischt sein, je später das Erstarren erfolgt. Boudet erkannte zuerst, dass die Erstarrung nur von salpetriger Säure herrührt und schrieb vor, statt der Quecksilberflüssigkeit eine Mischung von 3 Th. Salpetersäure und 1 Th. Untersalpetersäure anzuwenden und, anstatt der Consistenz, vielmehr die Zeit als Maassstab zu nehmen, welche die Probe braucht, um bei 10° aus dem umgekehrten Gefässe nicht mehr stattzufinden. Boudet fand, dass das Erstarren des reinen Olivenöls, das sonst nach 55—60 Minuten geschieht, durch Zusatz von $^1/_{100}$ Mohnöl um 40 Minuten, von $^1/_{20}$ um 90 Minuten und von $^1/_{10}$ noch um weit mehr verzögert wird.

Nach Maumené benutzt man die verschiedene Wärmemenge, welche verschiedene fette Oele beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln, als Oelprobe. v. Fehling hat diese Methode geprüft und gefunden, dass sie allerdings constante und vergleichbare Resultate giebt, sofern man nur Sorge trägt, die Versuche unter völlig

gleichen Bedingungen anzustellen. Das Oel und die Schwefelsäure werden für sich in einem kleinen Glasgefäss gewogen, nachdem man ihre Temperatur vorher bestimmt hat, sodann mit einem guten Thermometer rasch gemischt und die Temperaturzunahme bestimmt. Bei Olivenöl beträgt die Temperaturerhöhung 37,7°; die Temperatur steigt regelmässig mit der Quantität des beigemengten Mohnöles: beim Leinöl fällt sie dagegen mit der Menge des zugemischten Rüböles.

Heidenreich und Penot benutzen die Färbung, die concentrirte Schwefelsäure den Oelen ertheilt, um die Oele von einander zu unterscheiden. Bringt man auf eine farblose Glasplatte, die auf weissem Papier liegt, erst 10—12 Tropfen Oel und dann 1 Tropfen Schwefelsäure, so zeigt sich bald eine charakteristische Färbung, die verschieden ist, je nachdem man das Gemenge umrührt oder nicht. Penot giesst auf 20 Tropfen Oel in einer weissen Porcellanschale einen Tropfen der Lösung von chromsaurem Kali in Schwefelsäure. Die Färbung ist:

	mit Schwefelsäure		mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure
	ohne zu rühren	nach dem Umrühren	
Rüböl	grünlichblau	grünlichblau	gelbe Klümpchen auf grünem Grunde
Olivenöl	blassgelb	schmutzigbraun	bräunlich-olivengrün
Mandelöl	klargelb	schmutziggelb	gelbliche Klümpchen
Mohnöl	gelbe Flocken	bräunlich-olivengrün	gelbe Klümpchen

Es sei auch beiläufig erwähnt, dass Rousseau auf den Unterschied des galvanischen Leitungsvermögens, das bei dem Olivenöl 675 Mal schwächer ist, als bei einem jeden anderen vegetabilischen Oele, eine Prüfungsmethode des Oeles gründete und zu diesem Zwecke ein Instrument, Diagometer genannt, construirte.

Scharling und Hölten haben endlich zur Prüfung des Olivenöles die Steinheil'sche Bierprobe vorgeschlagen, die sich zum Theil auf das Lichtbrechungsvermögen gründet. Vielleicht wäre es von Interesse, den Brechungsindex der verschiedenen Oele zu bestimmen.

§. 314.

Der Thran, das Hanföl und Leinöl, das Colophonium.

Der Thran (Fischthran, huile de poisson, *fish-oil, blubber*), aus dem Speck der Bartenwale oder Walfische, der Potfische, der Delphine und hauptsächlich der Flossenfüssler (Seehunde, Seelöwen, Walrosse) und anderer Seesäugethiere gewonnen, ist verschieden je nach der Thierart und der Bereitungsweise. Er hat ein spec. Gewicht von 0,927 bei 20°, scheidet bei 0° etwas festes Fett ab, löst sich in grösseren Mengen Weingeist und besteht aus Oleïn, Stearin und kleinen Mengen von Glyceriden der Valeriansäure und ähnlichen flüchtigen fetten Säuren.

Der Thran ist nicht nur ein wichtiges Material der Seifenfabrikation, sondern dient auch zum Einfetten des Leders, zur Fabrikation von sämischgarem Leder u. s. w.

Das Hanföl (huile de chenevis, *hempseed-oil*), ein trocknendes Oel, wird aus den Hanfsamen (Cannabis sativa) gewonnen, welche etwa 25 Proc. davon liefern, ist im frischen Zustande hellgrün, nimmt später eine braungelbe Farbe an. Es dient hauptsächlich zur Bereitung der grünen Seife.

Das Leinöl (huile de lin, *linseed-oil*), ebenfalls trocknend, wird aus dem Leinsamen (Linum usitatissimum) gewonnen, der 22 Proc. giebt. Sein spec. Gewicht ist 0,9395 bei 12°. Es löst sich in 5 Th. siedendem Alkohol, in 40 Th. kaltem Alkohol und in 1,6 Th. Aether. Es besteht zum grössten Theil aus einem ölartigen Glyceride, das bei der Verseifung eine von der Oelsäure verschiedene Säure liefert; es enthält auch etwas Palmitin. Ausserdem finden sich darin kleine Mengen von Pflanzeneiweiss und Schleim.

Das Ricinusöl von Ricinus communis verhält sich beim Verseifen dem Cocosnussöl sehr ähnlich. Wenn die Ricinusstaude, wie in Frankreich und in Algerien die Aussichten dazu vorhanden sind, eine ausgedehntere Cultur wird erfahren haben, dürfte das Ricinusöl einige Wichtigkeit für die Seifenfabrikation erlangen.

Das Rapsöl giebt für sich, mit Alkalien versotten, eine schlechte, schaumige und krümlige Seife; diese unangenehmen Eigenschaften werden nach Alex. Müller beseitigt, wenn man das Rapsöl vorher in Rapselaïdin überführt, was auf folgende Weise geschieht: Man giesst in einen hölzernen Bottich zu je 1 Ctr. Rapsöl 1 Pfd. Salpetersäure, die mit $1^1/_2$—2 Pfd. Wasser verdünnt wird, mischt einige eiserne Nägel hinzu und rührt Oel und die saure Flüssigkeit mit einem hölzernen Spatel wiederholt durcheinander. Indem die sich bildende salpetrige Säure auf das Oel einwirkt, erstarrt dasselbe nach und nach zu einer gelben Fettmasse, welche nach einigen Wochen, wenn die Consistenz nicht mehr zunimmt, direct mit Natronlauge verseift werden kann.

Die bei der Stearinkerzenfabrikation in grosser Menge abfallende rohe Oelsäure (eine Auflösung von unreiner Stearinsäure und Palmitinsäure in Oelsäure) ist gleichfalls Material zur Herstellung der Seife.

Der bei der Destillation des Terpentinöles bleibende, gelblich bis undurchsichtig-schwarzbraune Rückstand, das Colophonium, wird aus Nordamerika in grosser Menge nach Europa gebracht und hier zur Fabrikation der Harzseife, zum Leimen der Papiermasse und, mit Talg- und Oelseife vermischt, als gelbe Seife (savon jaune, *rosin-soap*) verwendet.

§. 315.

Die Lauge.

Das zweite wichtige Rohmaterial der Seifensiederei bildet die Lauge (lessive caustique, *caustic ley*), eine wässerige Lösung von Aetzkali oder Aetznatron. Die Lauge hat nicht nur insofern Bedeutung, als sie einen Bestandtheil der Seife ausmachen soll, sondern auch weil sie durch ihre chemische Einwirkung auf die Fette eine Zerlegung derselben und eine Umwandlung in Seifen bewirkt.

In der Regel stellt der Seifenfabrikant die Lauge selbst dar und zwar früher meist mit Hülfe von Holzasche und Potasche, gegenwärtig meist mittelst Soda. Die Umwandlung der kohlensauren Alkalien in ätzende geschieht auf die gewöhnliche Weise mit Hülfe von gebranntem Kalk. Neuerdings liefern indessen die chemischen Fabriken dem Seifenfabrikanten das Aetznatron unter dem Namen Soda- oder Seifenstein (vergl. Seite 328) fix und fertig.

Die Herstellung der Seifensiederlauge aus Holzasche geschieht auf folgende Weise: Man bringt die gesiebte Asche auf den gepflasterten Boden, besprengt dieselbe mit so viel Wasser, dass sie zusammenballt, arbeitet sie mit einer Schaufel durcheinander und bildet daraus einen Haufen. Nachdem man in den Aschenhaufen eine Vertiefung gemacht hat, bringt man $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ Th. gebrannten Kalk in dieselbe und begiesst ihn mit so viel Wasser, dass er sich löscht, während des Löschens wird er mit Asche bedeckt. Nachdem der gelöschte Kalk mit der Asche gut durcheinandergearbeitet ist, kommt die Masse zum Auslaugen in den Aescher, ein aus Fassdauben oder auch aus Gusseisen bestehendes Geräth, welches die Gestalt eines $^1/_4$ von der Spitze abgeschnittenen Kegels besitzt; an seinem Boden, nach der vordern Seite zu, befindet sich ein Hahn. Inwendig trägt der Boden ein etwa fünf Zoll hohes Holzkreuz, auf welchem ein zweiter durchlöcherter Boden liegt, so dass zwischen den beiden Böden die Lauge sich ansammeln kann. Unter dem Hahne befindet sich in der Regel ein grosser Behälter aus Holz oder Eisen, welcher zum Aufnehmen der abfliessenden Lauge bestimmt ist.

Die fest gedrückte Masse in dem Aescher wird mit etwas Stroh bedeckt und so oft mit Wasser begossen, bis nichts mehr davon aufgenommen wird. Darauf wird der Hahn geöffnet und die abfliessende Lauge in dem Sumpfe angesammelt. Man giesst von Zeit zu Zeit Wasser auf den Aescher nach, bis das zuletzt abfliessende reines Wasser ist. Gewöhnlich gewinnt man drei verschiedene Sorten von Lauge, nämlich 1) die Feuer- oder Meisterlauge mit 18—20 Proc. Kaligehalt, 2) die Abrichtelauge, welche 8—10 Proc. Kali, und 3) die schwache Lauge, welche nur 1—4 Proc. davon enthält. Die letztere Lauge wird bei der Anstellung eines neuen Aeschers statt

des blossen Wassers auf die auszulaugende Asche gegossen. Die zuerst abfliessende Lauge enthält noch viel unzersetztes kohlensaures Kali, welches bei der Verseifung der Fette keine Wirkung hervorbringt und demnach verloren ist; man thut daher wohl, die zuerst ablaufende Flüssigkeit so lange auf den Aescher zurückzugiessen, bis sie, mit Säuren übersättigt, fast nicht mehr aufbraust.

Das Aetzendmachen der Potasche und der Soda geschieht auf bekannte Weise mittelst Aetzkalk.

Das bei der Kryolithzersetzung auftretende Natron-Aluminat findet in Nordamerika unter dem Namen „*Natrona refined Saponifier*" zum Verseifen Anwendung.

Anstatt der ätzenden Alkalien lässt sich auch Schwefelnatrium[1]) zur Verseifung anwenden.

§. 316.

Theorie der Seifenbildung.

Man nahm früher an, dass die Fette und Oele als solche die Eigenschaft besässen, sich mit den Alkalien zu verbinden, bis Chevreul in seiner bekannten Untersuchung über die Fettsubstanzen die Entdeckung machte, dass die Fette, wenn sie aus ihrer Seifenverbindung ausgeschieden werden, andere Eigenschaften besitzen, als vorher. Dieser Chemiker wies nach, dass alle Fette aus eigenthümlichen Säuren, der Stearinsäure, Palmitinsäure (Margarinsäure) und Oelsäure als nicht flüchtigen Säuren und gewisse riechende Fette ausserdem aus einer gewissen Anzahl flüchtiger Fettsäuren, wie der Buttersäure, Caprin-, Capron-, Capryl-, Valeriansäure u. s. w. und einer süssschmeckenden Substanz bestehen, die zwar schon früher von Scheele entdeckt und Oelsüss genannt, von Chevreul aber genauer untersucht und mit dem Namen Glycerin bezeichnet wurde. In Folge der Forschungen Berthelot's und anderer Chemiker nimmt man an, dass alle in der Seifenfabrikation in Betracht kommende Oele und Fette Aether des Glycerins $C_6H_8O_6$ seien, welches letztere als ein trivalenter Alkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ angesehen wird. So ist z. B. das Palmitin, welches den Hauptbestandtheil des Palmöles ausmacht, Glyceryltripalmitat oder Tripalmitin, d. h. Glycerin, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch das Radical der Palmitinsäure ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\3\,C_{32}H_{31}O_2\end{matrix}\right\}O_6$. Analog sind Stearin (Tristearin) und Oleïn (Trioleïn) constituirt. Verseift man die

1) Jahresbericht 1856 p. 116, 387; 1864 p. 258; 1865 p. 437.

Fette, z. B. Palmöl, mit ätzenden Alkalien, z. B. mit Aetznatron [1]), so zerfällt das Fett (d. i. der Aether) in Alkohol (d. i. Glycerin) und in Natriumpalmitat (d. i. Seife) nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{array}{c}\text{Tripalmitin}\\ \left.\begin{array}{r}C_6H_5\\ 3\,C_{32}H_{31}O_2\end{array}\right\}O_6\\ \text{und Aetznatron}\\ 3\,NaO, HO\end{array}\right\}\ \text{geben}\ \left\{\begin{array}{l}\text{Glycerin}\ \left.\begin{array}{c}C_6H_5\\ H_3\end{array}\right\}O_6\\ \text{und Seife (Natriumpalmitat)}\\ 3\left\{\begin{array}{l}Na\\ C_{32}H_{31}O_2\end{array}\right\}O_2\end{array}\right.$$

Das bei dem **Verseifungsprocess** (Saponification) sich bildende Glycerin bleibt, nachdem die Seife abgeschieden, in der Lauge, die gegenwärtig das Hauptmaterial zur Darstellung des werthvollen Glycerins abgiebt.

Fette, welche, wie die tropischen Pflanzenfette (Palmöl und Cocosnussöl), die fetten Säuren zum Theil schon im freien Zustande enthalten, lassen sich begreiflicherweise weit leichter verseifen, als vollkommen neutrale Fette, wie Talg und Olivenöl, bei welchen die Lauge zunächst erst eine Umsetzung in fette Säuren und Glycerin zu bewirken hat. Die Oelsäure, das Nebenprodukt der Stearinkerzenfabrikation, lässt sich schon durch kohlensaures Alkali in Seife überführen, ebenso das Colophonium, welches wesentlich aus einer Harzsäure, der Pininsäure, besteht. Die Seifenbildung vermittelst Oelsäure und Colophonium ist demnach kein eigentlicher Verseifungsprocess, weil das Charakteristische desselben, die Glycerinbildung, fehlt.

Die Zerlegung eines Fettes durch Alkali geschieht nicht plötzlich und durch die ganze Masse hindurch, wie die Zersetzung eines unorganischen Salzes, sondern hat mehrere Phasen zu durchlaufen. Nachdem zuerst eine emulsionähnliche Mischung der Fettsubstanz mit der Lauge sich gebildet hat, entstehen saure fettsaure Salze, die die übrige Fettsubstanz suspendirt enthalten, bis endlich nach und nach auch das freie Fett der Einwirkung des Alkalis unterliegt und die sauren Salze in neutrale, in Seife übergehen.

Eine neuere Untersuchung von Pelouze (1855) hat gezeigt, dass die Seife gerade so wie die Alkalien selbst die Zerlegung der Fette in Glycerin und in fette Säuren bewirken können, eine Beobachtung, welche für die Stearinkerzenfabrikation von grosser Wichtigkeit ist; für die Seifenbildung ist sie nicht von Belang, weil das Produkt der Einwirkung von Seife auf Fettsubstanzen nicht mehr Seife ist und sich im Wasser nicht mehr löst. Pelouze fand ferner (1856) [2]), dass die allgemeine Annahme, nach welcher die Verseifung der Fette nur bei

1) Auch gewisse organische Basen zerlegen die Fette unter Bildung von Seife und Ausscheidung von Glycerin, so z. B. die A. W. Hofmann'schen Ammoniumbasen wie das Teträthylammoniumoxydhydrat u. s. w.

2) Jahresbericht 1855 p. 401; 1856 p. 388.

Gegenwart von Wasser erfolgen könne, eine irrige sei, indem die wasserfreien Metalloxyde ebenso gut Seifen bilden können, als dieselben Basen im Hydratzustande oder blos mit Wasser gemischt. Auch diese Beobachtung kann keinen Einfluss auf den Betrieb der Seifensiederei ausüben, da dem Seifensieder nur Alkalihydrate zu Gebote stehen.

Mit Kalilauge verseift bilden die Fette stets weiche, mit Natronlauge stets harte Seifen. Man theilt demnach die Seifen ein

1) in harte oder Natronseifen,
2) in weiche oder Kaliseifen;

man unterscheidet ferner je nach der angewendeten Fettsubstanz Talgseife, Oelseife, Palmölseife, Oelsäureseife, Cocosnussölseife, Thranseife, Harzseife u. s. w. In technischer Hinsicht kann man die Seifen (die harten oder Natronseifen) eintheilen in

1) Kernseife,
2) geschliffene Seife,
3) gefüllte Seife.

Die Kernseife hat davon ihren Namen, dass die fertige Seife nach der Scheidung aus ihrer Lösung durch Kochsalz (durch das Aussalzen) zum Kern zu sieden, d. h. zu einer gleichförmig geschmolzenen blasenfreien Masse zu vereinigen ist, in welcher nach dem Erstarren feine Krystallfäden wahrgenommen werden können. Die der Seife immer in kleinen Mengen anhängenden Unreinigkeiten setzen sich in dem nicht krystallisirenden Theile der Seife ab und bilden die natürliche Marmorirung (Fluss oder Faser). Die regelrecht ausgesalzene Seife sondert sich zuerst von der Unterlauge in Gestalt halbflüssiger, rundlicher Klümpchen oder Kerne. Die Kernseife allein ist reine Seife, indem sie durch die Operation des Aussalzens vom Glycerin und der überschüssigen Lauge und anderen Unreinigkeiten, ferner von überschüssigem Wasser befreit wurde. Die grosse Mehrzahl der Seifenfabrikanten stellt gegenwärtig die Kernseife nicht mehr dar.

Die geschliffene oder glatte Seife entsteht durch das sogenannte Schleifen der Kernseife. Lässt man nämlich die fertige Kernseife in dem Siedekessel mit Wasser oder sehr schwacher Lauge sieden, so nimmt die Seife einen Theil Wasser auf, verliert dagegen die Fähigkeit zu krystallisiren oder eine Marmorirung anzunehmen. Es findet demnach bei der Herstellung der geschliffenen Seife ebenso das Aussalzen und die Abscheidung der hauptsächlichsten Unreinigkeiten statt, wie bei der Kernseife, von welcher sich die geschliffene Seife nur durch einen grösseren Wassergehalt unterscheidet.

Die gefüllte Seife, gegenwärtig leider die gebräuchlichste, ist die geringste aller Seifensorten, indem eine solche Seife bei ihrer Bereitung nicht so weit ausgesalzen wurde, dass sich die Unterlauge von der Seife getrennt hätte, wo also der ganze Inhalt des Siedekessels

zusammenbleibt, um als Seife verkauft zu werden. Beim Erkalten erstarrt nämlich das Ganze zu einer festen Seife, welche den bedeutenden Wassergehalt durch ihr Ansehen nicht verräth. Diese Eigenthümlichkeit, selbst bei grossem Wassergehalt trocken und hart zu erscheinen, besitzt besonders die Cocosnussölseife, weshalb denn auch seit der allgemeinen Verbreitung des Cocosnussöles die Anfertigung der gefüllten Seifen einen um so grössern Aufschwung erhalten musste, als sie ihre wasserbindende Eigenschaft auch anderen Seifen (Palmölseife, Talgseife u. s. w.) mittheilen. Seifen dieser Art sind oft so stark gefüllt, dass eine Produktion von 250—300 Th. frischer Seife aus 100 Th. Fett etwas ganz Gewöhnliches ist.

§. 317.

Die Talgkernseife.

Die deutsche Talgkernseife ist wesentlich ein Gemenge von Natriumstearat mit Natriumpalmitat und wird meist auf indirectem Wege dargestellt durch Verseifen von Talg mit Kalilauge und Ueberführen des so entstandenen Kaliumstearates und -palmitates durch Kochsalz (durch das Aussalzen) in stearinsaures Natron.

Der Siedekessel ist von der Form eines an der Spitze abgerundeten Kegels; der untere Theil, der die Abrundung des Kegels bildet und mit dem Feuer in Berührung kommt, besteht entweder aus genietetem Eisenblech oder ist von Eisen gegossen. Der obere kegelförmige Theil, der sogenannte Sturz, ist in der Regel aus Tannenholz gebildet und hat die Gestalt eines sich nach oben erweiternden Fasses ohne Boden; in neuerer Zeit besteht der Sturz nicht selten aus einer mit Cement verputzten Mauerung. Der Sturz hat hauptsächlich zum Zweck, der während des Siedens stark schäumenden Masse Raum zum Steigen zu verschaffen.

Man beabsichtige z. B. 10 Ctr. Talg in Seife umzuwandeln, so füllt man den Kessel mit der erforderlichen Menge Feuerlauge (ungefähr 500 Liter) von 20 Proc. (= 1,226 spec. Gewicht), giebt den Talg hinzu, bedeckt den Kessel mit einem beweglichen Deckel und kocht die Masse unter bisweiligem Umrühren fünf Stunden lang und trägt noch nach und nach Feuerlauge nach. In diesem Zustande zeigt die Masse eine durchsichtige, gallertartige Beschaffenheit und wird Seifenleim (pâte) genannt. Wenn der Seifenleim die gehörige Consistenz hat, so darf er auf Zusatz frischer Lauge nicht dünner werden, von dem Rührspaten nicht tropfenweise, sondern als ein zusammenhängender Strahl abfliessen, auf eine kalte Stein- oder Metallplatte gegossen, zu einer dichten Gallerte erstarren. Die Seifenleimbildung wird befördert, wenn man nicht auf einmal, sondern nur nach und nach die Lauge zugiebt.

Nach den Untersuchungen von H. Mège-Mouriès[1]) kann man jedoch das ganze Laugenquantum auf einmal zusetzen, wenn man das Fett zuvor durch Eigelb, Galle, eiweissartige Körper oder Seife emulsionirt oder in den kugelförmigen Zustand (état globulaire) versetzt hat. Wie Fr. Knapp[2]) gezeigt, ist es auf alle Fälle vortheilhaft, das Fett mit der erforderlichen Laugenmenge in Emulsion zu verwandeln, die Mischung längere Zeit ohne Erwärmen oder bei etwa 50 °C. stehen zu lassen und die so auf kaltem Wege vorgebildete Seife durch eine kurze nachträgliche Behandlung in der Siedehitze nun zu vollenden.

Nimmt man die Verseifung mit Natronlauge vor, so bedient man sich einer Lauge von 10—12° B. (= 1,072—1,088 spec. Gewicht).

Nachdem die Verseifung erfolgt ist, schreitet man zum Aussalzen (faire une service, *cutting up the pan*), welches darin besteht, der heissen Masse Kochsalz zuzusetzen. Man rechnet auf 100 Pfd. Talg 12—16 Pfd. Salz. Die Masse wird im Sieden erhalten, bis der Seifenleim zu einer weissen griesartigen Masse geronnen ist und sich unter derselben eine klare Flüssigkeit, die sogenannte Unterlauge, abscheidet, welche abgelassen wird. Ist eine Vorrichtung zum Ablassen nicht vorhanden, so schöpft man die Seife in den Kühlbottich.

Der Zweck des Aussalzens ist, die Kaliseife durch das Kochsalz zum Theil in Natronseife zu verwandeln, indem sich Chlorkalium bildet, das neben im Ueberschusse angewendeten Kochsalze in der Mutterlauge gelöst bleibt; ausserdem bewirkt das Aussalzen, dass die Seife von der Unterlauge und dadurch von einer Wassermenge befreit wird, welche die späteren Laugenzusätze bis zur Unwirksamkeit verdünnen würde. Der gewonnene Seifenleim kommt darauf in den Kessel zurück; es wird schwächere Lauge, die Abrichtelauge, darauf gegossen und bis zum Sieden erhitzt. Die Seife löst sich abermals zu einem klaren Leime auf, der aber zum grössten Theil aus Natronseifenleim besteht. Während des Siedens wird fortwährend Abrichtelauge zugegeben. Ehe dies aber geschieht, ist ein wiederholtes Aussalzen erforderlich[3]). Früher, bei Anwendung roher und sehr unreiner Materialien, war man oft genöthigt, das Aussalzen vier bis fünf Mal zu wiederholen. Durch das Einkochen wird die Seife immer mehr und mehr concentrirt, sie wird zuerst weich, blasenwerfend (zach) und aufsteigend. Sobald das Schäumen aufhört, die Seife aufpoltert und im Kerne siedet, schöpft man sie von Neuem von der Unterlauge hinweg in die Kühlbütte. Der Zweck dieses zweiten Siedens ist, die Seife, welche bis dahin eine schaumige Beschaffenheit besass, zu einer gleichmässig geschmolzenen und blasenfreien Masse zu

1) Jahresbericht 1864 p. 640; 1865 p. 704.
2) Jahresbericht 1866 p. 656.
3) Vergl. ein hierher gehöriges Beispiel der Seifenfabrikation von Bousquet u. Comp. in Delft, Journ. f. prakt. Chemie 1869 CVI p. 51.

vereinigen. Diese Vereinigung befördert man, indem man die Masse vor dem Erkalten mit einem eisernen Stabe schlägt (Kerben der Seife). Durch das Schlagen wird die Seife marmorirt und erhält die sogenannten Mandeln oder Blumen.

Die fertige Seife wird nun gefärbt. Zu diesem Zwecke bringt man sie noch flüssig in die Seifenform oder Lade, einen viereckigen Kasten aus Tannenholz, der zum Auseinandernehmen eingerichtet ist, und lässt sie darin erkalten. Der durchlöcherte Boden der Form ist mit Leinwand bedeckt, damit die der Seifenmasse noch beigemengte Lauge abfliessen kann. Nach dem Erkalten wird die Form auseinandergenommen, die fertige Seife mittelst eines Lineals abgetheilt und mit dem aus Draht gefertigten Seifenschneider in Tafeln oder Riegel geschnitten, die zum völligen Austrocknen einem luftigen Orte ausgesetzt werden.

In neuerer Zeit wendet man auch eine Maschine von Lesage zum Zerschneiden der Seife in Stücke an. Ein wesentlicher Theil derselben ist ein horizontal liegender Cylinder, der aber behufs der Füllung mit Seife in eine geneigte oder vertikale Stellung gebracht werden kann; dieser Cylinder ist am vordern Ende durch eine Platte verschlossen, in der sich mehrere Löcher befinden. In den mit Seife gefüllten Cylinder tritt am hintern offenen Ende ein Kolben ein. Der Kolben wird durch die Kolbenstange in der Richtung der Axe des Cylinders vorwärtsgedrückt und immer weiter in den Cylinder hineingepresst. Dadurch presst er die Seifenmasse durch die erwähnten Löcher der Platte am vordern Ende des Cylinders heraus. Die hervortretenden Seifenstücke haben die Grösse und die Form der Löcher der Platte; sie werden von dem Cylinder durch ein rotirendes Messer oder durch einen sich auf- und abbewegenden Draht zu kleineren Seifenstückchen zerschnitten.

10 Ctr. Talg geben durchschnittlich $16^2/_3$ Ctr. Seife, die an der Luft noch um 10 Proc. eintrocknet.

Da selbst durch wiederholtes Aussalzen eine vollständige Umwandlung der Kaliseife in Natronseife nicht stattfindet, so ist die gewöhnliche deutsche Kernseife immer mit einer grossen Menge Kaliseife gemengt, welche ihr eine beim Gebrauch angenehme Geschmeidigkeit verleiht. Nach von Oudemans (1869) angestellten Versuchen wird sogar nur etwa die Hälfte des Kalis durch Natron ersetzt.

§. 318.

Die Baumölseife.

Die Baumölseife (savon à l'huile d'olive, façon de Marseille), auch Marseiller, venetianische oder spanische Seife genannt, wird in südlichen Gegenden, in denen der Oelbaum cultivirt wird, mit Baum-

oder Olivenöl bereitet, zu welchem man häufig andere Oele, wie Leinöl, Mohnöl, Sesamöl, Erdnussöl, Baumwollsamenöl etc. gesetzt hat.

Die hauptsächlichsten Operationen bei Bereitung der Baumölseife sind folgende:

a) Bereitung der Lauge,
b) Vorsieden des Oeles,
c) Ausscheiden des Seifenleims,
d) Klarsieden der Seife,
e) Marmoriren der Seife,
f) Ausgiessen der Seifenmasse und Zerschneiden der erkalteten Seife.

Beabsichtigt man die Fabrikation weisser Seife, so fällt natürlich die Operation des Marmorirens hinweg.

Man wendet bei der Herstellung der Baumölseife zwei Arten von Lauge an: die eine davon enthält nur Aetznatron und wird zum Vorsieden benutzt; die zweite enthält neben Aetznatron noch Kochsalz und dient zum Abscheiden des Seifenleims und zum Klarsieden der Seife.

Der Zweck der drei ersten Operationen ist folgender: Das Vorsieden (empâtage) soll die Bildung einer Emulsion, aus Oel und verdünntem Alkali bestehend, bewirken; diese Emulsion befördert, wie man lange vor Mège-Mourié's Untersuchungen wusste, die Seifenbildung, indem sie das mit Wasser nicht mischbare Oel in einem fein vertheilten Zustande enthält, wodurch die Berührungspunkte mit dem Alkali beträchtlich vergrössert werden. Um den Seifenleim von einem grossen Theil des mit der Natronlauge zugesetzten Wassers zu befreien, wendet man kochsalzhaltige Natronlauge an, durch welche sich der Seifenleim, ein Gemenge von fertiger Seife und Oelemulsion, von dem Wasser trennt (das Ausscheiden des Seifenleims, relargage). Die dritte Operation, das Klarsieden (coction) endlich, vollendet die Verseifung des Seifenleims. Durch die Anwendung von kochsalzhaltiger Kalilauge ist man im Stande, die Seifenmasse in einem solchen Zustande zu erhalten, in welchem sie Alkali aufnehmen kann, ohne jedoch dabei Wasser zu binden.

Die kochsalzfreie Lauge wird auf folgende Weise erhalten: Man zersetzt calcinirte Soda mit $^1/_3$ ihres Gewichtes gelöschtem Kalk und der nöthigen Menge Wasser oder bei früherem Auslaugen erhaltener schwacher Lauge. Die zuerst aus dem Behälter abgezogene Lauge zeigt 20—25°, die durch nochmaliges Auslaugen erhaltene 10—15°, eine dritte 4—6°. Durch Mischen dieser drei Laugen nach gleichen Volumen erhält man die Vorsiedelauge.

Die Klarsiedelauge wird aus 64—70 Volumen Soda, 26 Volumen gebranntem Kalk und 4—5 Volumen Kochsalz dargestellt; ehedem wendete man eine kochsalzhaltige Soda, welche gegen 50 Proc. Kochsalz enthielt, an.

Wie oben bereits erwähnt, wendet man gegenwärtig zur Bereitung

der Lauge durchgängig Aetznatron an. Die von Pelouze in Vorschlag gebrachte Anwendung von Schwefelnatrium[1]) hat keinen Eingang gefunden.

§. 319.

Das Vorsieden geschieht mit einer Aetznatronlauge von 6 bis 9° B. (= 1,041—1,064 spec. Gewicht) in grossen Kesseln mit geneigten Wänden und kupfernen Boden, welche gegen 250 Ctr. fassen können. Man erhitzt die Lauge bis zum Sieden und setzt dann das zu verseifende Oel hinzu. Zur Beförderung der Verbindung wird von Zeit zu Zeit umgerührt. Die Masse gelangt bald ins Sieden und schäumt. Nach und nach nimmt der Schaum ab und verschwindet endlich gänzlich. Durch fortgesetztes Sieden erlangt die Masse Consistenz und es steigen schwärzliche Dämpfe auf, von der Zersetzung eines kleinen Theiles des consistenten Seifenleimes durch den überhitzten Kupferkessel herrührend; sowie dieser Zeitpunkt eingetreten ist, verdünnt man die Masse mit stärkerer Lauge von 20° B. (= 1,157 spec. Gewicht). Beabsichtigt man die Fabrikation von bläulichweisser Seife, so setzt man gegen das Ende des Siedens etwas Eisenvitriol in den Kessel; je mehr man Eisenvitriol anwendet, desto dunkler fällt die blaue Farbe der Seife aus.

Nachdem die Masse die gehörige Consistenz erlangt hat und vollkommen homogen geworden ist, ist die Operation des Vorsiedens beendigt.

Wollte man die Verseifung nun dadurch zu vollenden suchen, dass man der Masse stärkere Lauge hinzusetzte, so würde man zu keinem Resultate gelangen, weil die grosse Wassermenge, welche man in Gestalt von Vorsiedelauge der Masse zuzusetzen genöthigt war, die starke Lauge bis zur Unwirksamkeit verdünnen würde. Es folgt daraus die Nothwendigkeit, diese Wassermenge abzuscheiden, was durch den Zusatz von kochsalzhaltiger Lauge geschieht. Durch das Aussalzen scheidet sich der Seifenleim in Flocken und zwar nach einigen Stunden so vollständig ab, dass die Unterlauge durch eine am Boden des Kessels befindliche Oeffnung, die gewöhnlich mit einem hölzernen Zapfen verschlossen ist, abgelassen (épinage) werden kann.

Nach dem Abziehen beginnt das Klarsieden der Seife mit kochsalzhaltiger Lauge von 18—20°. Nachdem das Gemenge einige Stunden lang gekocht hat, wird die Unterlauge abermals abgezapft und durch neue kochsalzhaltige Lauge von 20—28° ersetzt. Durch fortgesetztes schwaches Kochen erlangt die Seife nach und nach eine gewisse Consistenz; sie ist aber bei weitem noch nicht gargesotten. Sobald die Lauge alles Alkali an das Oel abgegeben hat, wird die Unterlauge zum dritten Male abgezogen und neue Lauge zugegeben. Das

1) Jahresbericht 1864 p. 258; 1865 p. 320.

Ablassen und Nachgiessen wird nach Umständen 4—6 Mal wiederholt. Ist die Seife gargesotten, so lässt sie ein cohärentes Korn wahrnehmen; sie hat ferner den Oelgeruch verloren und einen angenehmen, entfernt an Veilchen erinnernden dafür angenommen. Der Kern auf der Hand plattgedrückt, breitet sich nach dem Erkalten zu einer festen, schuppigen Masse aus. Nach dem letzten Laugenzusatz soll das Sieden des Seifenleims während des Winters 10—12 Stunden lang, während des Sommers 12—18 Stunden lang fortgesetzt werden.

Die gargesottene Seife erstarrt beim Erkalten zu einer homogenen blaugraugefärbten Masse, deren Farbe von Schwefeleisen (entstanden durch den zugesetzten Eisenvitriol und das Schwefelnatrium der Natronlauge) und Eisenoxydulseife herrührt. Diese bläuliche Färbung ist aber für das Auge nicht angenehm, man sucht deshalb diese Färbung in Adern hervorzubringen, was durch das Marmoriren geschieht. Die Eisenseife ist bei niedriger Temperatur in dem gargesottenen Seifenleime nicht löslich, sie scheidet sich deshalb beim ruhigen Stehen der Seifenmasse am Boden des Gefässes aus, während der obere Theil aus weisser Seife besteht. Rührt man nun die Seife, anstatt sie während des Erkaltens ruhig stehen zu lassen, zu der rechten Zeit um, so wird sich die gefärbte Eisenseife, anstatt sich am Boden abzusetzen, in der Masse verbreiten und bläuliche Adern bilden, welche man durch das Marmoriren zu erhalten sucht.

In englischen Fabriken geschieht das Marmoriren dadurch, dass man zu der fast gargesottenen Seife eine concentrirte Lösung von roher schwefelnatriumhaltiger Soda setzt; durch Umrühren der vorher mit Eisenvitriol versetzten Masse entsteht die Marmorirung.

Die fertige Seife wird aus dem Kessel genommen, in lange, hölzerne, etwas geneigt gestellte Formen geschöpft und in denselben erkalten gelassen. Nach acht bis zehn Tagen hat die Seife die erforderliche Consistenz erlangt. Durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft gehen das Schwefeleisen und die Eisenoxydulseife allmälig in basisch schwefelsaures Eisenoxyd und in Eisenoxydseife über, wodurch die Adern oberflächlich eine bräunlich gelbe Färbung annehmen.

Bei sorgfältiger Arbeit liefert ein Millerole Olivenöl (= 64 Liter oder 58—60 Kilogr.) 90—95 Kilogr. Kernseife.

Bei der Fabrikation der weissen Oelseife ist der Gang derselbe, nur müssen Lauge und Oel besonders rein sein. Dass der Zusatz von Eisenvitriol wegbleibt, bedarf kaum der Erwähnung. Im südlichen Frankreich und in Spanien befolgt man jedoch eine etwas verschiedene Methode, man wendet nämlich nur kochsalzfreie Laugen an, zum Vorsieden wie zum Garsieden; nur zur Abscheidung des Seifenleims bedient man sich einer kochsalzhaltigen Lauge. Nach dem Garsieden lässt man, um eine von Unreinigkeiten vollkommen freie Säure zu erhalten, die vorher mit Lauge gefüllte Masse sich absetzen; es scheiden sich die zu-

fällig entstandenen Eisen- oder Thonerdeseifen ab. Die abgeschiedenen Substanzen machen $^1/_5$ von der gesammten Seifenmasse aus; man verwendet sie zur Herstellung von marmorirter Seife.

Wie aus dem Vorstehenden folgt, ist die weisse Oelseife immer eine geschliffene Seife, die marmorirte Oelseife dagegen meist eine Kernseife, weil Einverleibung einer grösseren Laugenmenge die Marmorirung unmöglich machen würde. In jüngster Zeit scheinen jedoch in dieser Hinsicht Fortschritte und zwar nicht zum Bessern in Marseille gemacht worden zu sein, wenigstens fand Bobierre[1]) bei der Analyse einer scheinbar tadellosen marmorirten Marseiller Oelseife:

Wasser	31,00
Fette Säuren	57,00
Alkali	6,60
Natriumsulfat	5,00
Chlornatrium	1,32
	100,92

während eine normale Marseiller Marmorseife enthalten soll:

	I.	II.
Fette Säuren	63	62
Alkali	13	11
Wasser	24	27
	100	100

P. Bolley[2]) fand sogar bei der Untersuchung von drei Mustern Marseiller Seife:

	I.	II.	III.
Fette Säuren	66,9	67,1	68,0
Wasser	21,2	23,9	23,4

§. 320.

Oelsäureseife.

Die Oelsäureseife oder Oleïnseife (savon d'acide oleïque) wird aus der rohen Oelsäure dargestellt, die als Nebenprodukt der Stearinkerzenfabrikation auftritt, falls man sich zur Verseifung des Talgs und des Palmöles des Kalkes bedient. Die nach dem Destillationsverfahren erhaltene Oelsäure ist zur Seifendarstellung minder geeignet.

Die Oelsäure wird entweder mit kohlensaurem Natrium oder mit Aetznatron in Seife übergeführt. Das erstere Verfahren hat den Uebelstand, dass durch die Kohlensäureabgabe ein starkes Aufschäumen stattfindet, was leicht ein Uebersteigen zur Folge hat. Nach Pitman[3]) soll man die Oelsäure mit trockenem krystallisirten Natriumcarbonat durch Erhitzen in Seife überführen. Dies geschieht in einem Kessel,

1) Monit. scientif. 1869 p. 798.
2) Jahresbericht 1861 p. 255.
3) Jahresbericht 1859 p. 222.

welcher entweder durch freies Feuer erhitzt wird oder besser mit einem Morfit'schen Quirl[1]), durch welchen sowol mit Hülfe des durch die Röhren des Quirls geleiteten Dampfes die Erhitzung, als auch das Umrühren der Masse erfolgt, versehen ist. Der Kessel wird bis zu einem Drittheil mit Oelsäure angefüllt und diese erhitzt, wobei man 5 Proc. Harz zusetzt. Für feinere Seifen nimmt man von dem Harz Umgang. Ist das Harz in der Oelsäure vollständig gelöst, so setzt man nach und nach das gepulverte Natriumcarbonat hinzu, indem man den Quirl langsam sich umdrehen lässt und mit dem Erhitzen fortfährt. Ist das erforderliche Quantum Soda zugesetzt, hat das Schäumen aufgehört und ist die Masse dick geworden, so füllt man sie in eine Form, in welcher sie beim Erkalten zu fester Seife erstarrt.

Bei Anwendung von Aetznatron bringt man die Hälfte der erforderlichen Lauge von 20—25° B. (= 1,15—1,20 spec. Gewicht) in den Kessel und erhitzt bis zum Sieden. Dann setzt man unter Umrühren die Oelsäure zu. Nachdem die Leimbildung vor sich gegangen, siedet man unter Zusatz von neuer Lauge weiter, bis die Seife sich ausscheidet, was durch Kochsalzzusatz wesentlich erleichtert wird. Sowie die Unterlauge sich abgeschieden, wird die Seife in die Form geschöpft und gekrückt, bis sie starr zu werden beginnt.

Nicht selten setzt man der Oelsäureseife, um ihr grössere Härte zu geben, ein kleines Quantum (5—8 Proc.) Talg zu.

100 Kilogr. bei der Kalkverseifung erhaltene Oelsäure geben 150 bis 160 Kilogr. Seife. Durch Destillation gewonnene Säure giebt stets etwas weniger[2]).

Eine gute französische Oelsäureseife enthält:

Fette Säuren	66
Natron	13
Wasser	21
	100

§. 321.

Gelbe Harztalgseife.

Das Colophonium und das gewöhnliche Fichtenharz verbinden sich in der Siedehitze leichter als die Fette mit Alkalien und selbst mit kohlensauren. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung ist aber nur uneigentlich Seife zu nennen. Sie hat keine Consistenz und kann nicht ohne Nachtheil zum Einseifen gebraucht werden. Ein ganz anderes Produkt wird erhalten, wenn man zu dem Harz eine gewisse Menge

1) Jahresbericht 1858 p. 210.

2) Vergl. Belhommet's Mittheilungen über die Herstellung von Oelsäureseife, Jahresbericht 1861 p. 253.

Talg mischt; man erhält dann die sogenannte gelbe **Harztalgseife** (savon jaune de résine, *yellow-soap*). Diese in England in grosser Menge fabricirte Seife ist sehr consistent und in Wasser leicht löslich. W. Stein fand (1863) in einer in London fabricirten gelben Seife:

Fettsäure und Harz	62,95
Natron	8,03
Mineralische Beimengungen	6,79
Wasser	22,23
	100,00

Zu ihrer Darstellung bereitet man zuerst gewöhnliche Talgseife und erst wenn dieselbe gargesotten worden ist setzt man 50—60 Proc. ausgesuchtes Harz, das vorher zur Beschleunigung der Verbindung in kleine Stücke geschlagen worden ist, hinzu. Man rührt die Masse um, bis das Harz vollständig aufgelöst und verseift ist. Der Seifenleim nimmt eine schöne gelbe Farbe an und wird etwas dünnflüssig und gleichartig. Ist gargesotten, so zieht man die Unterlauge ab und giesst den Seifenleim in einen Kessel, wo er mittelst einer Lauge von 7—8° geschmolzen und auf gleiche Weise wie die weisse Seife gereinigt wird. Es scheiden sich Eisen- und Thonerdeseife ab, der entstandene Schaum wird abgenommen und die Seife in hölzerne oder weissblechene Formen zum Erstarren gegossen.

Nach anderen Angaben, welche durch die Praxis ihre Bestätigung fanden, giebt eine Harzmenge, welche der oben angegebenen entspricht, eine Seife von untergeordneter Güte; man nimmt deshalb gewöhnlich nur $^1/_5$—$^1/_4$ vom Gewicht des Talges an Harz.

In Amerika bereitet man die Harztalgseife auf folgende Weise: Man schmilzt zuerst gleiche Theile Talg und Harz in dem Seifenkessel zusammen, fügt darauf Wasser hinzu und kocht damit einige Stunden lang. Diese Operation hat zum Zweck, das von dem Harz im festen Zustande hartnäckig zurückgehaltene Terpentinöl, welches der Seife einen unangenehmen Geruch ertheilen würde, zu entfernen. Darauf setzt man Natronlauge in kleinen Antheilen bis zur beendigten Verseifung hinzu, salzt aus und füllt den Kesselinhalt in die Kühlbütte. Der Kessel wird nun mit schwacher Lauge beschickt, die von der Unterlauge getrennte Seife wieder in den Kessel zurückgebracht, wieder ausgesalzen, mit concentrirter Natronlauge besprengt und so lange fortgekocht, bis die Seife sich gut von der Lauge trennt und hell vom Rührscheit fliesst. Die Seife kommt dann abermals in die Kühlbütte, man beschickt den Kessel mit schwacher Lauge, giebt die Seife dazu und siedet nun auf die gewöhnliche Weise klar. Man verbessert die braune Farbe der Harztalgseife gewöhnlich durch Zusatz von **Palmöl** zum Talg, wodurch die Seife auch einen angenehmen Geruch erhält. Das Palmöl wird gewöhnlich nur als Zusatz zum Talg benutzt, jedoch stellt man auch aus reinem Palmöl Seife unter gleichzeitigem Zusatz von Colophonium dar.

Die in Deutschland häufig dargestellte **Palmölseife** ist hinsichtlich der Bereitung der Harztalgseife sehr ähnlich. Man verseift ein Gemenge von 2 Th. Talg und 3 Th. Palmöl mit Kali- oder Natronlauge auf die gewöhnliche Weise und mischt die fertige Seife mit einer Harzseife, aus 1 Th. Harz und der nöthigen Menge Kalilauge bereitet. Eine gute Palmölseife ergab bei der Analyse

Fettsubstanz	51
Harz	12
Natron	13
Wasser	24
	100

§. 322.

Gefüllte Seifen.

Die Thatsache, dass dem mit Natronlauge bereiteten Seifenleim eine gewisse Menge Wasser einverleibt werden kann, ohne sein Aussehen wesentlich zu beeinträchtigen, sowie das Bestreben des Publikums, trotz der gesteigerten Preise der in der Seifenfabrikation angewendeten Fette, den Bedarf an Seife so wohlfeil als möglich sich zu verschaffen, hat die Veranlassung gegeben, dass die meisten Seifenfabrikanten nur noch **gefüllte Seifen** (vergl. Seite 810) fabriciren und auf die Herstellung von Kernseife geradezu verzichten. Die gefüllten Seifen sind nicht so weit ausgesalzen, dass sich die Unterlauge von dem Seifenleim abgeschieden hätte; es bleibt demnach der ganze Kesselinhalt beisammen, um als Seife verkauft zu werden. Da die der Seife einverleibte Unterlauge nun wesentlich aus Wasser besteht, so ist demnach Wasser derjenige Stoff, durch den sich der Seifenfabrikant für den gesteigerten Preis der Fettsubstanzen schadlos zu halten sucht. Diese Art Seife, auch **Eschweger Seife** (Schweizerseife, künstliche Kernseife) genannt, erscheint in ihrem frischen, wasserreichen Zustande vollkommen hart und trocken und hat durch die geringere Quantität des verwendeten Fettes einen im Vergleich mit der Kernseife geringeren Preis, ein Umstand, der ihr zahlreiche Freunde zugeführt hat. Man versteht es, aus 100 Kilogr. Fettsubstanz über 300 Kilogr. anscheinend guter und harter Seife zu erzielen; wenn nun auch die gegenwärtig im Handel vorkommenden Seifen nicht so stark gefüllt sind, so ist doch eine Produktion von 200—220 Th. frischer Seife aus 100 Th. Fett etwas ganz Gewöhnliches.

Namentlich das Cocosnussöl, welches seit dem Jahre 1830 in grösserer Menge in der deutschen Seifenfabrikation verbraucht wird, eignet sich zu gefüllten Seifen, indem es anderen Fetten die Eigenschaft ertheilt, gefüllte Seifen zu bilden.

Der Verlauf bei der Fabrikation der **Cocosnussölseife** ist ein

etwas anderer, als bei den vorher erwähnten Seifen. Mit schwachen Laugen bildet das Cocosnussöl nicht jenes milchartige Gemisch, das man bei anderen Seifensorten bemerkt, sondern das Oel schwimmt als klares Fett obenauf, nur wenn durch fortgesetztes Sieden die Lauge die gehörige Consistenz erreicht hat, tritt die Verseifung ein und geht plötzlich und rasch vor sich. Deshalb wendet man zur Darstellung dieser Seifensorte sogleich eine starke Natronlauge an. Die Cocosnussölseife lässt sich nicht von der Unterlauge trennen, weshalb nie Kalilauge angewendet werden darf, weil sonst alles beim Aussalzen entstehende Chlorkalium mit in die Seife übergehen würde. Man muss, da hierbei eine Trennung der Seife von der Lauge nicht stattfindet, nur die genau nothwendige Menge Aetzlauge anwenden. Reine Cocosnussölseife erhärtet schnell. Sie ist weiss, alabasterartig, durchscheinend, leicht und gut schäumend, jedoch von widrigem Geruch, der bis jetzt noch durch kein Mittel entfernt werden konnte.

Gegenwärtig wird indessen das Cocosnussöl nur selten für sich, sondern als Zusatz zu Palmöl und Talg verseift. Man kann auf diese Weise Seife ohne alles Sieden, durch blosse Erwärmung bis auf 80° C. durch Einleiten von Dampf bis zum Schmelzen des Fettes, mit starker Natronlauge und durch fleissiges Umrühren in kurzer Zeit in grosser Quantität darstellen (Seife auf kaltem Wege, chemische Seife). Die so erhaltene Seife ist, obgleich sehr wasserhaltig, hart und vollkommen trocken. Bei längerem, monatelangem Liegen an der Luft tritt allerdings eine nicht unbeträchtliche Gewichtsabnahme und eine geringe Volumenverminderung ein und es entstehen auf der Oberfläche reichliche Efflorescenzen. B. Unger[1]) schlägt vor, die Eschweger Seife in folgender Weise darzustellen: Man verseift einerseits Palmöl mit Natronlauge und salzt wie gewöhnlich aus. Das Produkt ist Natriumpalmitat. Andererseits verseift man Cocosöl mit kohlensäurehaltiger Aetznatronlauge, fügt die Palmölseife hinzu und kocht. In der Regel nimmt man auf 2 Th. Palmöl 1 Th. Cocosöl. Auf 100 Th. Cocosöl rechnet man 14,3 Th. Aetznatron (NaO) und 12,8 Th. Natriumcarbonat. Letzteres ist unumgänglich nöthig zur Seifenbildung. Nach Unger's Ansicht besteht die Eschweger Seife aus 5 Aeq. fettsaurem Natrium, 1 Aeq. Natriumcarbonat und x Aeq. Wasser, wobei x eine hohe, aber keineswegs schwankende Zahl ist.

Den gefüllten Seifen giebt man häufig eine künstliche Marmorirung, welche natürlich nicht auf eine Bildung von Kern sich gründet, sondern eine einfache Färbung ist, die in folgender Weise ausgeführt wird: Man bringt die färbende Substanz (Eisenroth, Braunroth, Frankfurter Schwarz) in eine kleine Menge der Seife, so dass diese durch und durch gleichmässig gefärbt erscheint. Diese Masse wird nun abwechselnd mit der

1) Dingler's polyt. Journal XCI p. 406.

nicht gefärbten so in die Form geschöpft, dass Schichten von ungleicher Dicke sich bilden, denen durch Umrühren leicht eine Marmorirung ertheilt werden kann. Eine solche Marmorirung lässt sich indessen leicht von der durch natürlichen Fluss gebildeten unterscheiden.

§. 323.

Kaliseifen, weiche oder Schmierseifen.

Wie oben erwähnt, bildet das Kali mit den Fetten, sowol mit den festen, als auch mit den Oelen, nur weiche Seifen (Schmierseifen, savon mou ou gras à base de potasse, *soft soap*), welche an der Luft nicht austrocknen, sondern aus derselben Wasser an sich ziehen und eine Gallerte bilden. In der Regel sind diese sogenannten Seifen unreine Lösungen von Kaliumoleat in überschüssiger Kalilauge, gemengt mit dem bei der Verseifung ausgeschiedenen Glycerin. Die weichen Seifen können daher nur mit Kalilauge bereitet werden, obgleich man aus praktischen Gründen fast immer einen Theil Kali durch Natron ersetzt. Das Aussalzen fällt hinweg, da sonst die weiche Seife in harte Natronseife übergeführt würde, was man nicht beabsichtigt; es erfolgt somit keine Trennung des Seifenleims von der Unterlauge, die mit all' ihren Unreinigkeiten der Seife einverleibt bleibt.

In Folge der grossen Löslichkeit und der alkalischen Beschaffenheit der weichen Seife, erhält sie für gewisse Anwendungen den Vorzug vor der Natronseife, so unter Anderem zum Walken und Entfetten des Tuches und anderer Wollzeuge.

Zur Herstellung der Lauge wendet man nie Holzasche, sondern immer die weit reinere Potasche an; man macht sie auf die gewöhnliche Weise mit Aetzkalk kaustisch und bereitet Laugen von verschiedenem Gehalt; die schwächere, sogenannte Verbindungslauge, darf blos Aetzkali enthalten, die stärkere, die Sprenglauge, enthält neben Aetzkali auch noch Kaliumcarbonat, da die Praxis gelehrt hat, dass die Verseifung der Oele leichter geschieht, wenn die Laugen eine gewisse Menge Kaliumcarbonat enthalten.

Von den Fettarten wendet man folgende an: Thran (namentlich Südseethran), Hanföl, Rüböl, Leinöl und Leindotteröl. Die Wahl der Fette richtet sich theils nach dem Preise, theils nach der Jahreszeit; im Winter verarbeitet man die sogenannten weichen oder warmen Oele (huiles chaudes ou jaunes), welche bei 0° noch nicht gestehen wie das Hanföl, das Lein- und Leindotteröl, das Sommerrübsenöl u. s. w.; im Sommer dagegen die harten Oele (huiles froides ou vertes), wie Winterrübsenöl, Südseethran und Häringsthran. Damit demnach die weiche Seife im Sommer keine zu weiche Beschaffenheit habe, muss in derselben mehr Kaliumpalmitat im Verhältniss zum Oleat sein als bei

der Winterseife. Häufig verseift man ein Gemenge verschiedener Oele oder von Hanföl mit Palmöl oder Talg, von Thran und Talg u. s. w.

Das Sieden der weichen Seife beginnt mit einer mässig starken Lauge von 8—10 Proc. Kaligehalt, wobei sich anfänglich eine Art Emulsion bildet, die nach und nach ihre trübe Beschaffenheit verliert und zugleich mehr fadenziehend wird. Das Ueberschäumen der Seife wird durch Schlagen mit einem Rührscheit (das Wehren) verhindert. Sobald alles Kali der Lauge gebunden ist, wird neue und zwar stärkere Lauge zugesetzt und mit dem Sieden und dem Laugenzusatz fortgefahren, bis die Seife beim Erkalten nicht mehr trübe wird und zu einer klaren zähen Masse erstarrt. Enthält die Seife einen zu grossen Ueberschuss an Aetzkali, was am einfachsten durch den Geschmack wahrgenommen werden kann, so setzt man eine entsprechende Menge Oel zu. Nachdem das Vorsieden vorüber, beginnt das Klarsieden, durch welches das überschüssige Wasser entfernt werden soll. Zur Vermeidung des langwierigen Abdampfens ziehen es mehrere Fabrikanten vor, sogleich concentrirte Lauge zum Verseifen anzuwenden.

Früher pflegte man der Schmierseife künstlich Korn zu geben (Buntmachen der Seife); dies geschah durch Zusetzen von kleinen Würfeln von weisser Seife, von Talg, durch Zusatz von Stärkekleister, mit welchen Substanzen die Seife durch Rühren gemischt wurde, bis sich in ihr weisse Punkte oder Strahlen zeigten. Gegenwärtig giebt man der weichen Seife das Korn, wenn es von den Consumenten gewünscht werden sollte, durch Zusatz von Hammeltalg zu dem verseifenden Oel. Der hier und da noch gebräuchliche Zusatz von zerfallenem Kalk zur Erzeugung von Korn ist durchaus verwerflich, weil sich dadurch eine unlösliche Kalkseife bildet.

Sobald die Seife während des Klarsiedens einen Theil des Wassers verloren hat, bemerkt man statt des blossen Aufwallens auf der Oberfläche die Bildung handgrosser Blätter, welche sich über- und ineinanderschieben (das Blättern der Seife). Nimmt eine herausgenommene Probe der Seife beim vollkommenen Erkalten auf einer Glasplatte eine so zähe Beschaffenheit an, dass sie von dem Glase abgezogen werden kann, so ist die Seife fertig. Nach dem Erkalten wird sie, in Tonnen gefüllt, in einem Kellerlokale aufbewahrt.

§. 324.

Nach den Mittheilungen von v. Kurrer[1]) stellt man die Schmierseife in Schweden und Russland auf folgende Weise dar: Auf 100 Th. Leinöl, Raps- oder Hanföl wendet man 80 Th. bester calcinirter Potasche an. Die Lauge enthält 75 Proc. Aetzkali und 25 Proc. kohlen-

1) v. Kurrer, Die Kunst zu bleichen, Nürnberg 1831 p. 389.

saures Kali. Man bringt 100 Pfd. Oel und die Hälfte der Lauge in den Siedekessel und die andere Hälfte der Lauge in einen mit Hahn versehenen Behälter über dem Kessel. Der Inhalt des Kessels wird zum Sieden gebracht und mit einem Holzspatel umgerührt. Sowie der Seifenleim zu stark steigt, lässt man aus dem Behälter langsam, jedoch ununterbrochen Seife in den Kessel fliessen, jedoch in einem so dünnen Strahl, dass der Seifenleim nicht aus dem Kochen kommt. Sobald alle Lauge in den Kessel gebracht ist, ist die Seife fertig. Sie muss wie klarer Leim vom Spatel laufen und darf nicht gallertartig sein. Hat sie diese Eigenschaften nicht, so muss sie noch länger gekocht werden.

Gentele fand bei Versuchen im Grossen, dass bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schmierseife ein Theil der Potasche durch die weit wohlfeilere Soda ersetzt werden kann. Eine Lauge, die auf 4 Th. Aetzkali 1 Th. Aetznatron enthielt, lieferte mit Hanföl bei Zusatz von etwas Talg und Oelsäure eine Schmierseife von guter Beschaffenheit und zugleich einen bessern Ertrag, als blosse Aetzkalilauge. Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, dass ein gewisser Kochsalzgehalt der Soda das Klarsieden verhindert.

Bei Anwendung von Hanföl erhält die Schmierseife eine grünliche Farbe. Diese grünliche Farbe ist allgemein beliebt und gilt bei dem Publikum als Kennzeichen der Güte der Seife, man pflegt deshalb auch die aus den gelben Oelen gewonnenen Seifen durch eine kleine Menge Indig, den man in Schwefelsäure löste und aus der Lösung durch Kalk fällte, zu färben. Um die Schmierseife schwarz zu färben, benutzt man Eisenvitriol und Blauholz oder Galläpfelabkochung.

100 Pfd. Oel brauchen zu ihrer Verseifung im Durchschnitt eine Lauge aus 36 Pfd. guter calcinirter Potasche, wovon man ungefähr 230 Pfd. Schmierseife erhält, bei Anwendung von Südseethran selbst 250 Pfd. Der Wassergehalt in dieser Seife beträgt durchschnittlich 50 Proc.

Der Schmierseife kann ein ziemliches Quantum Natronwasserglaslösung einverleibt werden, ohne dass ein Aussalzen eintritt oder die Seife ein verändertes Ansehen zeigt. In neuerer Zeit wendet man zum Füllen von Schmierseifen auch Lösungen von Kaliumsulfat, ferner ein Gemenge von Alaun und Kochsalz oder auch, und zwar vorzugsweise, Kartoffelstärke[1]) an.

§. 325.

Verschiedene andere Seifen.

Andere weiche Seifen sind eine aus Schweinefett dargestellte (Savon d'axonge), welche mit dem ätherischen Oele der bittern Mandeln

1) Roussin fand (1867) in 16 Proben französischer Schmierseife 10 bis 25 Proc. ordinären Stärkemehls.

oder der Mirbanessenz (Nitrobenzol) versetzt als Mandelseife (Crème d'amandes amères) kosmetischen Zwecken dient; ferner eine in England versuchsweise fabricirte Fischseife aus Fischen, Talg und Harz; Wollseife, nach Chaptal aus Scheerwolle, Kalilauge u. s. w. Die sogenannte Knochenseife ist nichts als ein Gemenge von gewöhnlicher Harz- oder Cocosnussölseife mit Knochengallerte. Zur Fabrikation dieser Seife werden Knochen mit Salzsäure behandelt, um den darin enthaltenen phosphorsauren Kalk aufzulösen und die zurückbleibende, mit Wasser gut ausgewaschene Gallerte zu dem Seifenleim während des Siedens gegeben. Eine andere Art Knochenseife ist die Liverpool-Armenseife, welche sämmtliche Bestandtheile der Knochen, also nicht nur die Gallerte, sondern auch die Knochenerde enthält. Die in Stücke zerschlagenen Knochen werden mit Kalilauge erweicht und die erweichte Masse unter fortwährendem Sieden mit dem zu verseifenden Oele gemischt. Da es bei der Knochenseife darauf abgesehen ist, dem Unbemittelten für wenig Geld ein grosses Stück Seife zu liefern, so fällt natürlicherweise bei deren Fabrikation das Aussalzen und Abscheiden von der Mutterlauge weg.

Die Kieselseife ist gewöhnliche Oel- oder Talgseife, in welche man, um sie ersparender zu machen, Kieselerde eingerührt hat. Die Kieselerde stellt man zu diesem Zwecke dar, indem man gebrannte, mit Wasser abgeschreckte Kiesel- oder Feuersteine fein pulvert und sie in einem Kessel mit überschüssiger Natronlauge behandelt. Die Lauge dient dann zum Verseifen des Fettes. Die Kieselerde ist darin keineswegs in einer chemischen Verbindung, sondern nur mechanisch beigemengt. Anstatt der Kieselerde setzt man auch gepulverten Bimsstein hinzu und erhält die Bimssteinseife (savon ponce). In England und in Nordamerika stellt man die Kieselseife dar, indem man die Kieselerde nicht mechanisch, sondern als Wasserglaslösung der Seife zumischt. Nach Versuchen von Seeber kann jedoch eine Vermischung der harten Talg- und Oelseifen mit Wasserglas nur in geringem Grade stattfinden, da bei grösseren Mengen ein Aussalzen eintritt. Anders verhält sich die Cocosnussölseife, welche bei einem Gehalt von 24 Proc. kieselsaurem Natron und 50 Proc. Wasser noch eine merkwürdige Härte zeigt. Wie Storer[1]) angiebt, stellt man in den Vereinigten Staaten wasserglashaltige Seifen in der Weise dar, dass man das Wasserglas zu der aus dem Kessel in die Form geschöpften noch heissen Seifenlösung setzt und hierauf die Mischung bis beinahe zum Erstarrungsmomente tüchtig durcheinander rührt. Von dem Wasserglas, welches eine Dichte von 35° B. (= 1,31 spec. Gewicht) hat, werden 25 bis 40, ja sogar 60 Proc. zu der Seifenlösung gesetzt. Diese Art der Wasserglasseife soll die Harzseife vollständig ersetzen können. Seitdem durch die

1) Jahresbericht 1863 p. 352.

Verarbeitung des Kryoliths (vergl. Seite 294) Natrium-Aluminat massenhaft auftritt, bedient man sich einer Lösung desselben zur Herstellung einer thonerdehaltigen Seife [1]).

Im südlichen Frankreich hat man wiederholt versucht, die Seifenbildung durch Chlorkalk zu beschleunigen. Die so bereitete Seife wurde Chlorseife (savon chloruré) genannt. Durch den Chlorkalk bildet sich aber eine grosse Menge Kalkseife, ein chlorhaltiges Oel und eine nicht unbedeutende Menge Kochsalz, welches in der Seife zurückbleibt. Was den Zweck der Chlorseife, bleichend zu wirken, betrifft, so ist derselbe ein rein verfehlter, und durch den Gehalt an Kalkseife schon ist diese Seifensorte zum Gebrauch nicht geeignet.

§. 326.

Toilettenseifen.

In England bereitet der Toilettenseifenfabrikant in Folge der Steuergesetze seine Seife nur in seltenen Fällen selbst, sondern bezieht sie von dem eigentlichen Seifenfabrikanten und verwandelt sie durch Umschmelzen, Parfümiren und Formen in die Toilettenseife. Die feineren Sorten der englischen Toilettenseife besitzen daher neben den ihnen eigenthümlichen Vorzügen auch noch alle guten Eigenschaften der gewöhnlichen Seife. In Frankreich und Deutschland dagegen wird die Seifenmasse in der Regel von dem Parfümisten selbst und zwar meist durch das sogenannte kalte Verfahren erzeugt, nach welchem es äusserst schwierig ist, eine gute Toilettenseife zu erzielen. Denn abgesehen davon, dass das Produkt bei unvollkommener Verseifung nicht schäumt, hat die Gegenwart von freiem Alkali erfahrungsgemäss noch den Uebelstand, dass sich die verwendeten ätherischen Oele unter dessen Einfluss vielfach rasch verändern und dass das Aroma der Seifen nach kurzer Zeit abstirbt. Eine völlig neutrale, kein überschüssiges Fett und Alkali enthaltende Seife kann durch das kalte Verfahren nur nach langer Erfahrung gewonnen werden, indem man stets bedacht ist, die Mineralien immer von gleicher Beschaffenheit zu wählen.

Man stellt die Toilettenseife auf dreierlei Weise dar, nämlich:

1) durch Umschmelzen von Rohseife,
2) durch die sogenannte kalte Parfümirung von fertiger geruchloser Seife,
3) durch directe Bereitung.

Die Methode des Umschmelzens wird einfach auf diese Weise ausgeführt, dass man die feingehobelte Seife unter fortwährendem Umkrücken in einem Kessel schmilzt und nach dem vollständigen

1) Jahresbericht 1865 p. 320; 1866 p. 300.

Schmelzen der Seife die Riechstoffe zusetzt und das Ganze gehörig mischt, ehe man es in die Form bringt.

Nach dem Verfahren der kalten Parfümirung wird die kalte geruchlose Seife in Riegel geschnitten, diese werden auf einer Maschine in Späne verwandelt, diese mit den Riechstoffen übergossen, mit den Pigmenten versehen und zwischen Walzen malaxirt, bis die Seife gleichmässig gefärbt und parfümirt erscheint. Diese Maschine verwandelt die Seifenmasse in breite Tafeln von beliebiger Dicke. Eine hierzu verwendbare Maschine — Pilirmaschine — ist von Struve in Leipzig construirt worden. Die vermittelst derselben dargestellten Seifen heissen gestossene oder pilirte Seifen.

Bei der directen Bereitung der Toilettenseifen wird der aus den reinsten Materialien selbst bereiteten Seife das Aroma und das Pigment in noch weichem Zustande einverleibt.

Als Materialien wendet man an Zinnober, Corallin und Fuchsin für Roth, die violetten Theerfarben für Violett, Ultramarin für Blau, eine Lösung von Krümelzucker in Lauge für Braun oder besser Caramel. Die pfirsichblüthfarbigen Adern, welche gewisse Sorten von englischer parfümirter Seife (z. B. die *peach-blossom-soap*) durchziehen, sollen durch Zusatz von etwas Weinstein zu der mit Bittermandelöl parfümirten Seife entstehen.

Wir führen beispielsweise die Vorschrift zur Bereitung einiger Toilettenseifen an:

Die Windsorseife erhält man auf folgende Weise: Man verseift 40 Pfd. Hammeltalg und 15—20 Pfd. Olivenöl mit Natronlauge von 19° und macht die Seife mit 15grädiger, zuletzt mit 20grädiger Lauge fertig und richtet sie ebenso ab wie eine Kernseife, doch muss sie neutral sein und darf keinen Laugenüberschuss haben. Nachdem die Seife gargesotten ist, lässt man sie 6—8 Stunden im Kessel ruhig stehen, damit sich die Unterlauge möglichst vollständig absondere, und bringt sie in eine flache Form und drückt sie so lange, bis sich kein Fluss mehr zeigt. Man parfümirt sie auf die angegebene Menge mit 20 Loth Kümmelöl, 12 Loth Bergamotöl, 6 Loth Lavendelöl, 2 Loth spanischem Hopfenöl und 6 Loth Thymianöl. Die gewünschte braune Farbe ertheilt man ihr mit gebranntem Zucker.

Die Rosenseife (savon à la rose) stellt man durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Oelseife mit 2 Th. Talgseife und etwas Wasser dar; der Seifenkörper wird durch Rosenöl, Nelkenöl u. s. w. parfümirt und durch Zinnober gefärbt.

Die als Rasirseife angewendete Bartseife muss schäumen, darf aber kein freies Alkali enthalten. Man stellt sie zuweilen durch Kochen von Fettsäuren mit einem Gemenge von Natrium- und Kaliumcarbonat und Parfümiren der Seife mit Pfeffermünzöl dar. Häufig sind die Bartseifen mit Kali bereitete Schmierseifen.

Die leichte oder Schaumseife (montirte Seife, savon leger) hat bei gleichem Volumen nur die Hälfte weniger Substanz als die übrigen Seifen. Um sie zu bereiten, wird Oelseife (Palmöl- oder Olivenölseife) unter Zusatz von $^1/_3$ — $^1/_8$ Volumen Wasser geschmolzen und ununterbrochen mit einem mit Flügeln versehenen Rührapparate gerührt, bis die schäumende Masse das doppelte Volumen erreicht hat. Darauf wird sie in die Formenkästen geschöpft. Bemerkenswerth ist, dass nur Oelseifen, nicht aber Talgseifen Schaumseifen bilden können. Die Schaumseifen werden mit verschiedenen ätherischen Oelen parfümirt.

Die transparenten oder durchscheinenden Seifen stellt man dar, indem man in Späne geschnittene, vollkommen getrocknete Talgseife mit einem gleichen Gewicht Alkohol übergiesst und das Gemenge in einer Destillirblase erhitzt, bis die Seife gelöst ist. Darauf lässt man die geschmolzene Masse erkalten, damit alle Unreinigkeiten sich absetzen, und giesst nach einigen Stunden die klare Flüssigkeit in weissblechene Formen, in welchen den Seifentafeln verschiedene Erhabenheiten aufgedrückt werden. Sie Seife wird erst nach 3—4 Wochen fest und brauchbar. Zur Färbung der transparenten Seife wendet man einen alkoholischen Auszug von Cochenille und Alkanna oder auch Anilinfarben für Roth und Pikrinsäure oder auch Martiusgelb für Gelb an. Das Parfümiren geschieht sehr häufig mit Zimmetöl, nicht selten jedoch auch mit einem Gemisch von Thymianöl, Majoranöl und Sasafrasöl.

Die seit einigen Jahren aufgekommenen Glycerinseifen werden noch anders dargestellt, indem man eine alkoholische Lösung von gewöhnlicher Seife mit Glycerin versetzt und vor der Mischung den Alkohol durch Erwärmen verdunstet; oder (nach G. Payne[1]), indem man 5 Ctr. Seife in einer gleichen Menge Glycerin in einem mittelst Dampf geheizten Kupferkessel löst und die Lösung auf übliche Weise in Formen giesst, worauf die erstarrte durchscheinende Seife zu kleinen Stücken zerschnitten wird, welche dann noch beschnitten und in beliebige Formen gepresst werden können. Eine Lösung von Seife in überschüssigem Glycerin (35:30) bildet die flüssige Glycerinseife, welche klar und von der Farbe und Consistenz gereinigten Honigs ist. Beide Seifenvarietäten werden mit ätherischen Oelen parfümirt.

§. 327.

Anwendung und Wirkungsweise der Seife.

Die Seife wendet man bekanntlich an zum Reinigen der Haut, der Wäsche, der Tuche, der Wollzeuge, zum Bleichen, als Schmiermittel, um die Reibung zu verhindern, zur Darstellung lithographischer Tinte u. s. w.

1) Jahresbericht 1867 p. 331.

Die reinigende Eigenschaft der Seife hat man vielfach dem in ihr enthaltenen Kali zugeschrieben und die Frage, warum man nicht lieber geradezu Alkalien, kohlensaure oder ätzende, anwende, dahin beantwortet, dass freies Alkali wol im Allgemeinen zu ätzend sein möchte. Das Alkali, obwol es durch seine Verbindung mit den fetten Säuren wesentlich milder geworden ist, hat doch seine Fähigkeit nicht verloren, sich mit Schmutz mancherlei Art, namentlich mit fettigen Substanzen zu verbinden. Die chemische Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens lässt sich in der von Chevreul beobachteten Thatsache finden, dass sich die neutralen Salze der Alkalien der fetten Säuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure) bei ihrer Auflösung in Wasser zersetzen, wobei zweifach-fettsaures Salz sich unlöslich ausscheidet, während Alkali frei wird. Durch das freie Alkali wird die anhängende Unreinigkeit von der Faser entfernt und durch die ausgeschiedenen fettsauren Salze eingehüllt und so ein erneutes Niederschlagen derselben verhindert. Der Seifenschaum hält die Schmutztheilchen ebenfalls suspendirt. Die Fettsäuren in der Seife sind als Einhüllungsmittel und Träger der Alkalien anzusehen, wie zugleich als Schutzmittel gegen den Uebergang der Alkalien in den kohlensauren Zustand.

§. 328.

Seifenprobe[1]).

Wenn man die in dem vorigen Paragraphen entwickelten Ansichten über die Wirkungsweise der Seife festhält, so sind auch schon im Allgemeinen die Principien gegeben, auf welchen die richtige Beurtheilung der Werthbestimmung der Seife beruht. Je grösser in einer gegebenen Seife die Quantität der eigentlichen fettsauren Verbindung ist, desto grösser ist ihr Werth. Eine normale Seife sollte neben dem fettsauren Alkali nur noch freies Wasser enthalten und es giebt demnach die Wasserbestimmung schon einen werthvollen Anhaltepunkt der Bestimmung des Werthes der Seife. Da es nun der Seifenfabrikant in seiner Macht hat, je nach der Natur der angewendeten Fettsubstanzen aus 100 Th. Fett 300 Th. anscheinend guter und harter Seife zu fabriciren, so zeigt sich die Wichtigkeit der Wasserbestimmung. Mit der Wassermenge in genauer Beziehung steht eine andere Eigenschaft der Seifen, die bei ihrer Werthbestimmung nicht unberücksichtigt gelassen werden darf. Wenn der Wassergehalt der Seife so gering ist, dass er eine gewisse

1) Literatur: P. Bolley, Handbuch d. techn.-chem. Untersuchungen, Leipzig 1863 p. 393; Al. Bauer, Lehrbuch der chem.-techn. Untersuchungen, Wien 1864 p. 276; Heeren, Jahresbericht 1855 p. 77; Buchner, ib. 1860 p. 248; Cailletat, ib. 1859 p. 218; Pons, ib. 1865 p. 321; Schulze, Dingl. polyt. Journ. CXCI p. 246; Span, ibid. CXCIII p. 408.

für jede Seifensorte besondere Grenze überschritten hat, so werden die Seifen so hart, dass es grosse Mühe kostet, durch Reiben die nöthige Menge abzulösen, wobei, abgesehen von dem unnöthigen Kraftaufwande, die zu reinigenden Stoffe beträchtlich leiden. Dieser Uebelstand ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, da der materielle Werth einer derartigen Seife um so grösser ist, und man erinnere sich, dass es früher „zur Zeit der Kernseife" in geordneten Haushaltungen Gebrauch war, Kernseife Jahrzehnte hindurch aufzubewahren, ehe man sie in Gebrauch nahm. Auf der andern Seite wird die Seife bei zu grossem Wassergehalt zu leicht löslich in Wasser, wodurch ein grosser Verlust herbeigeführt wird. Der Härtegrad der Seife bildet demnach einen zweiten Faktor, der bei der Werthbestimmung der Seife zu berücksichtigen ist. Aber nicht der Wassergehalt und der Zustand der Härte einer Seife sind als die einzigen Kriterien bei der Beurtheilung einer Seife in Betracht zu ziehen. Es kommen noch andere Umstände in Betracht. Die nach dem Austrocknen der Seife zurückbleibende Substanz muss, wenn die untersuchte Seife als Kernseife verkauft worden war, neutrales fettsaures Alkali sein und darf weder freies Alkali, noch Kochsalz, noch unverseiftes Fett enthalten. Das Vorhandensein von freiem Alkali — nach W. Stein[1]) durch Calomel, durch Quecksilberchlorid, nach Naschold auch durch salpetersaures Quecksilberoxydul nachweisbar — ist in den meisten Fällen nachtheilig, in einzelnen wieder vortheilhaft; unverbundenes Fett dagegen verhindert die Bildung von reichlichem Seifenschaum und ertheilt der Seife nach einiger Zeit einen ranzigen Geruch.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass die richtige Werthbestimmung der Seife eigentlich eine chemische Analyse einschliesst. Da, wie früher hervorgehoben, an die Stelle der Kernseifen gefüllte Seifen und zwar übermässig stark gefüllte getreten sind, so wäre es an der Zeit, dem Missbrauche mit der Seife eine Grenze zu stecken. Ebenso gut, wie in den meisten Ländern gesetzliche Bestimmmungen über erlaubte und nicht erlaubte Zusätze zu den edlen Metallen und zum Zinn bestehen, würden ähnliche Bestimmungen über den erforderlichen Gehalt der Kernseife und der gefüllten Seife sich aus dem Grunde rechtfertigen, weil die Beurtheilung der Seifen nach dem äusseren Ansehen so ungemein schwer ist, dass schon die Unterscheidung der beiden Hauptabtheilungen, der Kernseife und der gefüllten und geschliffenen, grosse Uebung und Kenntniss voraussetzt.

§. 329.

Heeren empfiehlt die von D'Arcet[2]) schon vor längerer Zeit vorgeschlagene Methode der Bestimmung der Fettsubstanzen einer Seife

1) Jahresbericht 1867 p. 332.
2) F. A. Descroizilles, Alkalimeter, Eisenach 1833 p. 142.

um daraus den Werth derselben zu ermitteln. Man schneidet die zu untersuchende Seife in Späne, worauf man etwa 60 Gran (0,30 Grm.) genau abwägt und mit einer kleinen Menge destillirten Wassers übergiesst; man erwärmt etwas, um die Lösung der Seife zu befördern, setzt dann etwa 20 Tropfen Salzsäure hinzu und lässt das Gefäss, in welchem man die Auflösung der Seife vornahm, so lange in der Wärme stehen, bis das aus der Seife abgeschiedene Fett als klares Oel auf der Oberfläche des Wassers schwimmt. Darauf setzt man 60 Gran weisses Wachs hinzu und lässt das Ganze erkalten. Die erkaltete Fettmasse wird ausgepresst, getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme giebt die Menge der in der Seife enthaltenen fetten Substanzen. Man würde einen kleinen Fehler begehen, wollte man aus der so gefundenen Fettmasse geradezu die Menge des zur Seife verwendeten Fettes berechnen, da das Fett während des Verseifens in Fettsäure verwandelt wird, wodurch es unter Abscheidung des Glycerins $^1/_{20}$ an Gewicht verliert. Man erhält daher die Menge des zu der Seife verwendeten Fettes, wenn man zu der gefundenen Menge den neunzehnten Theil addirt[1]). Frische Kernseife giebt nach dieser Methode 61—68 Proc., gefüllte Seife $43^1/_5$—47 Proc. Fettmasse, doch würde eine solche gefüllte Seife schon als eine geringe zu betrachten sein. 54 Proc. Fettmasse für eine schon etwas abgetrocknete gefüllte Seife dürfte als Norm angenommen werden[2]).

Kernseife löst sich fast vollständig in Alkohol, gefüllte Seife hinterlässt die beigemengten fremden Salze.

In den meisten Fällen beschränkt sich der Consument auf die Ermittelung der Menge des in der Seife enthaltenen Wassers. Der Wassergehalt muss als einer der wichtigsten Faktoren bei der Werthbestimmung angesehen werden und es lässt sich aus demselben allein, vorausgesetzt, dass die Seife nicht zu grosse Mengen von fremdartigen Stoffen enthalte, der Werth einer Seife annähernd und mit grosser Sicherheit bestimmen. Die Mittel, den Wassergehalt zu bestimmen, sind 1) Trocknen einer abgewogenen Menge geschabter Seife im Wasserbade, 2) die Methode des Aussalzens, nach welcher die frische Seife in gesättigte Kochsalzlösung eingetragen wird, wodurch sie sich beim Kochen zu einer festen wasserarmen Masse zusammenballt, die nach dem vorherigen Abspülen mit Wasser getrocknet und gewogen wird. Durch den Gewichtsverlust giebt sich der ursprüngliche Wassergehalt der Seife zu erkennen.

1) $^1/_{16}$ würde vielleicht richtiger sein. Nach Chevreul und Düffy geben die meisten Fettarten beim Verseifen gegen 94 Proc. Fettsäure und 8 Proc. Glycerin.

2) Eine ähnliche Seifenprobe hat Buchner (in Giessen) beschrieben. Nur misst er die Schicht des abgeschiedenen Fettes anstatt zu wägen. Vergl. Jahresbericht 1860 p. 248.

Diese Prüfungsmethode ist wegen ihrer Einfachheit und genügenden Genauigkeit sehr zu empfehlen.

Stöckhardt erhielt (1845) bei der Prüfung verschiedener Seifensorten durch Austrocknen und Aussalzen folgende Resultate:

I. Kernseifen.	Wassergehalt.	Durch Aussalzen erhaltene ausgetrocknete Seifen.
a) Talgseife, weiss	26,0	69
b) do. marmorirt	25,5	68
c) do. grau	27,2	68
im Durchschnitt	26,2	68,3
d) Talg-Palmölseife	24,0	70
e) Palmölseife	20,7	76
II. Gefüllte Seifen.		
im Durchschnitt	37,3	54,6

In neuerer Zeit tauchen nicht selten gefüllte Seifen auf, welche 64 Proc. Wasser enthalten und nach dem Aussalzen nur 20—21 Proc. trockene Seife geben.

Die hier und da vorgeschlagene Löffelprobe, welche sich auf die Beobachtung gründet, dass wasserreiche Seifen in einem Löffel erhitzt ohne Zersetzung schmelzen, während die trockenen Seifen sich nur aufblähen und sogleich brenzlich werden, liefert nur ungenaue Resultate.

Es wurde oben angeführt, dass eine normal bereitete Seife kein freies Alkali enthalten solle, obgleich dieser Forderung in der Praxis niemals entsprochen wird. Eine Grenze anzugeben in Betreff des freien Alkalis, über welche hinaus eine Seife zu einer fehlerhaften werde, ist nicht wol möglich, da die Eigenschaften, welche die verschiedenen Gewerbtreibenden von einer Seife verlangen, so überaus verschieden sind. Der Färber und Zeugdrucker, welcher die Seife zum Schönen in Krapp ausgefärbter Baumwollstoffe anwendet, verlangt eine möglichst neutrale Seife, da durch ungebundenes Alkali die Farbennüance alterirt wird, und bezahlt für eine solche, selbst bei grösserem Wassergehalt, oft mehr als für eine trockene, aber an Alkali reichere; die Wollspinnereien, die Bleichereien, die Tuchfabriken dagegen ziehen eine alkalische Seife vor. In der Mitte zwischen beiden stehen die Hausseifen, welche auf 100 Pfd. Fettsäuren 2—3 Proc. freies Natron enthalten. Kernseifen, welche nur 2,1 Proc. freies Alkali auf 100 Proc. Fettsäure enthalten, können als hinlänglich neutral betrachtet werden.

Zu den wirkungslosen Stoffen in der Seife gehören ausser dem Wasser Kochsalz und andere aus der Lauge herrührende Salze, ferner das Glycerin, welches letztere indessen der Seife, namentlich der Toilettenseife, die Eigenschaft ertheilt, die Haut geschmeidig zu machen. Da diese Stoffe die Wirksamkeit der Seife in keiner Weise hemmen, so können sie als indifferenter Ballast angesehen werden; bei der Werthbestimmung der Seifen ist dagegen ihre Menge zu ermitteln.

Die Kernseifen enthalten im Durchschnitt höchstens 1,6 Proc.

fremde Salze und nur Spuren von Glycerin, die gefüllten Seifen dagegen 3,5—5,5 Proc. an fremden Salzen und etwa 2,5 Proc. an Glycerin.

In 100 Theilen Kernseife und gefüllter Seife sind an wirksamen und unwirksamen Bestandtheilen vorhanden:

	Kernseife.		Gefüllte Seife.	
	α) wirksame Bestandth.	*β) unwirksame Bestandth.*	*α) wirksame Bestandth.*	*β) unwirksame Bestandth.*
Wasser	—	21,9	—	36,6
Fettsäure	64,9	—	46,6	—
Gebundene Alkalien	8,2	—	6,6	—
Freie Alkalien	1,5	—	2,4	—
Fremde Salze	—	1,6	—	3,2
Glycerin	—	—	—	2,5

Die wirksamen Bestandtheile der Kernseifen verhalten sich also zu denen der gefüllten Seifen wie 74,6 : 55,6. 100 Th. Kernseife würden daher in ihrer Wirkung gleichzusetzen sein 137,4 Th. gefüllter Seife. Von anderen Verunreinigungen, die zuweilen in der Seife wahrgenommen wurden, sei das Stärkemehl erwähnt. Pohl theilte (1851) mit, dass eine mit Stärke verfälschte Seife in Wien im Verkehr vorkomme, die auf kaltem Wege durch Rühren aus 6—10 Pfd. Stärke, 40—60 Pfd. Fettsubstanzen und 100 Pfd. Soda (mit 110 Pfd. Kalk zu Aetzlauge von 18° B. gemacht) dargestellt werde. Das Produkt fühlt sich elastisch an, ist auf dem Schnitt ziemlich weiss, ganz homogen und wird beim Trocknen holzbraun. Eine Probe dieser Seife gab:

Fette Säuren	53,82	Proc.
Stärkemehl	6,17	„
Wasser	36,41	„
Natron	3,60	„

In Schmierseifen hat Roussin (1867) sogar 10—25 Proc. Stärkemehl nachgewiesen.

§. 330.

Wenn es sich um genauere chemische Analyse einer Seifensorte handelt, hat man auf folgende Weise zu verfahren:

1) 50 Grm. der frischen Seife werden fein geschabt und im Wasserbad vollständig ausgetrocknet; aus dem Verlust ergiebt sich der Wassergehalt;

2) $12\frac{1}{2}$ Grm. frischer geschabter Seife werden der Luft so lange ausgesetzt, bis das freie Alkali derselben zu kohlensaurem geworden, sodann getrocknet und in Alkohol gelöst;

a) in dem Rückstand, der dabei ungelöst zurückbleibt, findet man

α) durch Wägung den Gesammtgehalt an freiem Alkali (als kohlensaures) und fremden Salzen,

β) durch Neutralisation einer Probesäure die Menge der freien Alkalien,

γ) durch Subtraktion der letzteren die Menge der fremden Salze.

b) die bei 2) erhaltene alkoholische Lösung wird bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit Wasser versetzt und durch Salzsäure zerlegt, die erhaltenen fetten Säuren werden nach dem Auswaschen bis zur Entfernung aller Wassertheile im Wasserbad erhitzt.

c) die wässerige Flüssigkeit von b wird abgedampft und geglüht; der Rückstand wird als Chlornatrium betrachtet und daraus das Natron durch Rechnung gefunden.

3) Um das freie unverbundene Fett zu bestimmen, zersetzt man 10 Grm. der frischen Seife mit Salzsäure, verseift die Fettsubstanz mit Baryt und zieht die Barytseife mit Alkohol aus, wobei nur das unverseifte Fett gelöst wird.

4) Um einen annähernden Schluss auf die Alkalinität einer Seife zu gestatten, löst man 5 Grm. frischer Seife in Wasser und setzt zu der Lösung in der Siedehitze so lange saures weinsaures Kali, bis sich eine Trübung von ausgeschiedener Fettsäure zu zeigen beginnt. Da hierbei das in der Seife vorhandene ätzende und kohlensaure Alkali sich zuvor mit der freien Säure des Weinsteins verbindet, ehe die letztere die Seife zersetzen kann, so wird die Menge des verbrauchten Weinsteins die Quantität des freien Alkalis zu beurtheilen gestatten.

5) Die Natur der fetten Säuren in der Seife erfährt man, indem man etwa 5 Grm. der Seife in Wasser löst, die Lösung mit Schwefelsäure zersetzt und den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der fetten Säuren ermittelt, obgleich daraus mit Bestimmtheit die Art der fetten Säure sich nicht ergiebt, da man es stets mit einem Gemenge von mindestens drei verschiedenen fetten Säuren zu thun hat und der Schmelzpunkt eines Gemenges mehrerer Fettsäuren nach der Untersuchung von Heinz stets weit niedriger ist, als er es der Berechnung nach sein sollte. Im Allgemeinen kann man mit Stöckhardt annehmen, dass die aus den gefüllten Seifen ausgeschiedenen fetten Säuren durchgehends einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als die aus den Kernseifen erhaltenen fetten Säuren. Aus Stöckhardt's Untersuchungen ergab sich, dass bei folgenden Temperaturen erstarrende fette Säuren nachstehende zur Seifenfabrikation verwendete Fettsubstanzen erzeugten:

bei 44—45° reinen Talg,
bei 38—39° Palmöl,
bei 32—33° 3 Th. Talg und 1 Th. Cocosnussöl,
bei 29—30° 2 Th. Talg und 1 Th. Cocosnussöl,
bei 27—28° 1 Th. Talg und 1 Th. Cocosnussöl oder 1 Th. Palmöl und ½ Th. Cocosnussöl,
bei 23—24° reines Cocosnussöl.

Oft zeigt schon der Geruch, welcher sich im Augenblicke der Zersetzung der Seife durch Säuren in der Wärme entwickelt, die Natur der

zur Seifenbereitung angewendeten Fettsubstanz, mindestens jener, deren Geruch vorherrscht, an.

§. 331.

Die von P. Bolley empfohlene Methode der Seifenprüfung ist folgende: Man wägt 1 Grm. der zu untersuchenden Seife ab und übergiesst diese Menge in einem kleinen Becherglase mit Aether, in welchem die Auflösung nicht stattfindet, und fügt dazu ein etwas geringeres Volumen von reiner Essigsäure. Es bilden sich sofort zwei Schichten, deren obere ätherische die fette Säure (oder das Harz), die untere wässerige das essigsaure Alkali und die fremden Salze der Seife enthält, während unlösliche Beimengungen je nach ihrer Beschaffenheit in verschiedener Form abgeschieden sind. Sand, Bimssteinpulver und dgl. findet sich am Boden des Glases ausgeschieden; andere, organischen Ursprungs, wie z. B. Stärkemehl, sind suspendirt in der Flüssigkeitsschicht unter dem Aether. Mit Hülfe einer Pipette werden beide Flüssigkeitsschichten von einander getrennt, die ätherische Lösung im tarirten Bechergläschen über dem Wasserbade verdunstet und die rückständige Fettsäure (oder Harz) gewogen. Wenn mehrere Versuche mit derselben Seife gemacht werden, so zeigt sich eine Uebereinstimmung des Fettgehaltes, die bis auf die Procente in der Regel zutrifft, nur in den Tausendsteln finden sich die Abweichungen. Die wässerige Flüssigkeit dampft man in einer Platinschale bis zur Trockne ab und ermittelt den Gehalt an Alkali nach bekannten Methoden.

Zur genauen Ermittelung des Handelswerthes einer Seife ist auch von Alex. Müller (früher in Stockholm, nun in Chemnitz) ein Verfahren vorgeschlagen worden, welches zunächst den bei weitem am meisten vorkommenden Natronsalzen gilt. Die abgewogene Seife von 2—3 Grm. wird in einem tarirten Becherglas von ungefähr 160 Kubikcentimeter Inhalt durch 80—100 Kubikcentimeter Wasser unter Erhitzen im Wasserbad gelöst und dazu nach und nach die muthmaasslich 3—4fach grössere Menge verdünnte Schwefelsäure, als zur Zersetzung der Seife nöthig ist, aus einer Burette gegossen. Wenn sich nach mehrmaligem Umrühren die Fettsäure auf der wässerigen Lösung in durchsichtiger klarer Schicht abgeschieden hat, lässt man erkalten, bringt darauf den Inhalt des Becherglases auf ein befeuchtetes, vorher bei 100° getrocknet gewogenes Filtrum und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. Einstweilen hat man das Becherglas in ein Wasserluftbad gestellt, so dass es, bereits trocken, das ausgewaschene und abgetropfte Filtrum, welches man auf seine Oeffnung wie in einen Trichter setzt, im Trocknen unterstützt; die Fettsäure durchzieht alsbald das Papier und fliesst endlich grösstentheils auf den Boden des Becherglases, — das Mehrgewicht dieses nach dem

Abkühlen gegen früher giebt mit Abzug des Filtergewichtes den Fettsäuregehalt. Ein zweimaliges Trocknen und Wägen hat man nicht nöthig, wenn an der erkalteten Glaswand innerhalb kein Hauch zu bemerken ist, welcher von einer Spur noch vorhandenen Wassers herrühren würde. Sollte die Menge des zum Marmoriren der Seife zugesetzten Eisenoxydes beträchtlich sein, so findet man sie leicht durch Einäschern des Filters und Gewichtsbestimmung des Rückstandes.

Die von der Fettsäure auf dem Filter abgelaufene Flüssigkeit hat man nebst Waschwasser in einem ausreichend grossen Becherglas aufgefangen, man färbt sie mit Lakmustinktur und versetzt sie bis zu eintretender Bläuung mit einer titrirten alkalischen Flüssigkeit. Die Differenz der auf die früher zugegossene Schwefelsäure berechneten und der bei dem Versuch verbrauchten Menge alkalischer Lösung lässt den Gehalt der Seife an wirksamen Alkali berechnen.

Beispiel:	2,386 Grm.	Seife (zum Theil Cocosnussölseife)
	1,795 ,,	Fettsäure mit Filter
	0,444 ,,	Filter
	1,351 Grm.	Fettsäure = 56,62 Proc.

28,0 Kubikcentimeter für die Zersetzung der Seife verwendete Schwefelsäure, von welcher 100 Kubikcentim. 2,982 Grm. kohlensaurem Natron entsprechen.

17,55 Kubikcentim. alkalischer Flüssigkeit, welche zur Sättigung der erwähnten Säuremenge diente und von welcher 100 Kubikcentim. gleichviel Kubikcentim. jener Säure sättigen.

10,45 Kubikcentim. zur Sättigung des in der Seife enthaltenen Alkali nöthigen Schwefelsäure entsprechen 0,1823 Grm. Natron = 7,64 Proc.

Eine Bestimmung des Alkali als schwefelsaures Salz ergab in einem andern Seifenquantum 9,57 Proc. Natron, indem hierzu das der Seife beigemengte Kochsalz und Glaubersalz sein Alkali lieferte.

Die hier gegebene Methode theilt mit den gewöhnlichen die Unvollkommenheit, dass der Fettsäure unverseiftes Fett, dem gebundenen Alkali das beigemengte Hydrat oder Carbonat, dessen Gegenwart man leicht aus dem Aufschäumen der Seifenlösung bei dem Schwefelsäurezusatz erkennt, gleichgestellt wird; doch kann ihr daraus wol kein Vorwurf gemacht werden. Abgesehen davon, dass derartige subtilere Bestimmungen immer den Chemikern von Fach überlassen bleiben müssen, schliessen sich, bei gewissem Alter der Seife wenigstens, freies Alkali und unverändertes Fett aus; es verräth sich ferner ein bedeutender Ueberschuss des einen oder andern Bestandtheils alsbald durch entsprechende Abweichung der Seife von den charakteristischen Eigenschaften eines guten Produktes, und ein geringerer Ueberschuss kann hinlänglich genau aus dem Verhältniss des Alkali beurtheilt werden, welches, Natriumoxyd vorausgesetzt, bei einer reinen Cocosölseife nicht

über 13 Proc., bei einer Talgseife nicht unter 11,5 Proc. des Fettsäuregehaltes betragen soll, bei Palmöl- und gemischten Seifen aber der einen oder andern Grenze sich nähern wird.

§. 332.

Zusammenstellung einiger älteren und neueren Seifenanalysen.

	Thénard[1]) fand in 100 Th. Oelseife		Braconnot in Marseiller Seife	Pelletier in gewöhnl.	Roard in franz. Seife
	weisser Talgseife	marmorirter			
Natron	4,6	6	10,24	8,56	6,13
Fettsubstanz	50,2	64	68,40	60,94	41,58
Wasser	45,2	30	21,36	30,50	52,92

Nach den Analysen von Ure[2]) bestand

aus	Londoner Talgseife	Castilische Seife	Weisse Seife	Braune Harztalgseife
Natron	6	9	6,4	6,5
Fettsubstanz	52	76,5	60,0	und Harz 70,0
Wasser	42	14,5	33,6	23,5

In Schmierseife wurde gefunden[3]):

	belgische	schottische	mit Rüböl fabricirte schottische	mit Baumwolle dargestellte schottische
Kali	7	8	10	10
Oel	36	47	51,66	48
Wasser	57	45	38,34	42

Stöckhardt fand in 100 Th. Seife:

Kernseife	Weisse Talgseife	Marmorirte Talgseife	Palmölseife
Natron	9,7	9,7	9,7
Fettsubstanz	61,0	72,3	61,2
Wasser	23,8	14,8	24,8
Gefüllte Seife	**Talgseife**	**Palmölseife**	**Cocosnussölseife**
Natron	8,8	8,0	9,0
Fettsubstanz	42,8	49,6	46,4
Wasser	39,1	35,4	36,8

A. Faisst untersuchte 1852 eine aus Italien bezogene Seife von vorzüglichen Eigenschaften, die sich besonders zum Rasiren eignet. Es

1) J. L. Thénard, Lehrb. der Chemie Bd. IV 3 p. 1226.

2) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie Bd. VI p. 779.

3) Vergl. J. Girardin, Leçons de chimie, Paris 1861 Tome II p. 206 (wo zahlreiche Analysen in Frankreich angewendeter Seifensorten aufgeführt sind).

zeigte sich, dass dieselbe aus Hammeltalg und gewöhnlicher käuflicher Potasche dargestellt worden war; da aber die Potasche sich nicht mit dem Talge, sondern nur mit der Fettsäure verseifen lässt, so ist es wahrscheinlich, dass man diese Seife durch Verseifung von Hammeltalg mit Kalkhydrat, Zersetzen der Kalkseife durch Schwefelsäure oder Salzsäure und Verseifen der ausgeschiedenen Fettsäuren mit Potasche dargestellt hat. In 100 Th. der untersuchten Seife waren enthalten:

Fettsäuren	57,14
Gebundenes Kali	10,39
Schwefelsaures Kali, Chlorkalium mit etwas kohlensaurem Kali	4,22
Kieselerde	0,46
Wasser	27,68

Calvert fand 1853 bei der Untersuchung von englischen Seifen zu technischen Zwecken:

in der Seife der	Zeugdrucker	Seidenfärber	Wollmanufakturen
Natron	6,0	8,1	8,6
Fettsubstanz	64,0	61,9	61,4
Wasser	30,0	30,0	30,0

Tissandier[1]) analysirte (1868) vier französische Seifensorten mit nachstehendem Ergebnisse:

	1.	2.	3.	4.
Wasser	46,12	24,76	17,55	14,09
Natron	4,98	7,30	8,48	9,01
Fette Säuren	37,99	64,50	71,45	74,68
Chlornatrium	6,30	3,12	2,12	2,00
Natriumsulfat	0,72	0,32	0,40	0,22
Unverseiftes Fett	1,00	—	—	—
Glycerin	2,89	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Glycerin bestimmt Tissandier auf folgende Weise: Man löst 5 Grm. der zu untersuchenden Seife in siedendem Wasser, zersetzt die Lösung durch verdünnte Schwefelsäure und trennt die ausgeschiedenen Fettsäuren durch Decantation. Die durch kohlensaures Natrium genau neutralisirte Flüssigkeit wird im Wasserbade bei 100° zur Trockne verdampft. Der aus Natriumsulfat und Glycerin bestehende Rückstand wird mit Alkohol behandelt, welches nur das Glycerin löst. Man filtrirt, dampft die Lösung ab und nimmt das zurückbleibende Glycerin zum zweiten Mal mit Alkohol auf, verdampft von Neuem und wägt den Rückstand, nachdem man sich überzeugt, dass er alle Eigenschaften des Glycerins besitzt[2]).

1) Jahresbericht 1868 p. 359.

2) Spau's Seifenanalysen (1869) siehe Dingler's polyt. Journ. CXCIII p. 408.

§. 333.

Unlösliche Seifen.

Alle Seifen, welche nicht Kali oder Natron zur Base haben, sind im Waser und Alkohol unlöslich. Viele dieser unlöslichen Seifen sind für die Technik von grosser Wichtigkeit und dürften noch ausgedehnterer Anwendung fähig sein.

Die Calciumseife spielt eine wichtige Rolle in der Stearinkerzenfabrikation, Man erhält sie entweder direct durch Verseifen von Fett mit Kalkhydrat oder Aetzkalk oder durch Zerlegen von in Wasser löslicher Seife mit einem löslichen Kalksalze; sie bildet sich daher fortwährend, wenn Seife in hartem Wasser gelöst werden soll. Die Barium- und die Strontiumseife sind der Kalkseife sehr ähnlich. Magnesiumseife bildet sich nur schwierig auf directem Wege, indirect bildet sie sich unter Anderem beim Auflösen von gewöhnlicher Seife in Meerwasser. Die Thonerdeseife ist ohne Zweifel eine der wichtigsten unlöslichen Seifen; Thonerde verseift die Fette nicht, wenn man aber Kali oder Natron als vermittelnde Körper anwendet, so bildet sich Thonerdeseife, welche wiederholt vorgeschlagen worden ist, um Gewebe, Holz u. dgl. wasserdicht zu machen. So schlägt Jarry vor, Holz (Eisenbahnschwellen) durch Tränken mit öl- oder stearinsaurer Thonerde vor Feuchtigkeit zu schützen, was wol beachtet zu werden verdient [1]). Das in den letzten Jahren vielfach zur Anwendung gekommene Mittel, Zeuge durch Behandeln mit essigsaurer Thonerde und dann mit Seifenlösung wasserdicht zu machen, beruht gleichfalls auf der Bildung von Thonseife. Beim Aviviren mit Thonerdesalzen gebeizter und gefärbter und bedruckter Zeuge mit einer Lösung von Seife bildet sich auch ölsaure Thonerde, die auch zuweilen als Leim in der Papierfabrikation Anwendung findet.

Die Manganseife wird durch Zersetzen von schwefelsaurem Manganoxydul mit gewöhnlicher Seife oder durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Oelsäure durch Kochen dargestellt. Sie findet als Siccativ Anwendung. Die Zinkseife, durch doppelte Zersetzung aus schwefelsaurem Zinkoxyd und Seife oder durch Verseifen von Zinkweiss (Zinkoxyd) mit Olivenöl oder Fett in der Wärme dargestellt, bildet eine gelblichweisse Masse, die, nach der ersten Methode erhalten, schnell zu einer zerreiblichen Masse eintrocknet, durch Verseifen von Zinkweiss bereitet dagegen als pflasterähnliche Substanz (Zinkpflaster) erscheint. Die Zinkseife bildet sich ferner bei der Anwendung von Zinkweiss als Oelfarbe. Die Bleiseife (Bleipflaster) wird durch Verseifen von Bleiglätte oder Bleiweiss mit Olivenöl oder durch Zersetzung

1) Jahresbericht 1862 p. 656

von essigsaurem Bleioxyd mit löslicher Seife erhalten. Eine gelblichweisse pflasterähnliche Masse, die auch in dem Bleiglättfirniss enthalten ist. Die Zinnseife, durch doppelte Zersetzung von Zinnchlorür oder Zinnchlorid mit Seife erhalten, bildet sich beim Aviviren der mit Zinnlösung vorgebeizten und mit Krappproparaten ausgefärbten Zeuge. Die Kupferseife entsteht durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Seife; sie ist eine grüne, trockene und spröde werdende, wenig in Alkohol, leichter in Aether und Oelen lösliche Masse, welche man auch durch Kochen von Oelsäure mit Kupfercarbonat darstellen kann. Sie macht einen Bestandtheil des Glühwachses aus. Ein Gemenge von Kupfer- und Eisenseife, durch Fällen einer Lösung von Kupfer- und Eisenvitriol mit Seife dargestellt, dient mit Bleiglättfirniss und Wachs zusammengeschmolzen, um Gypsabgüssen einen sehr dauerhaften grünen, bronzeähnlichen Ueberzug zu geben. Die Quecksilberseife, aus Quecksilberchlorid und Seife dargestellt, ist klebrig, schwierig trocknend, weiss, wird durch Luft und Licht grau und in der Wärme flüssig; ist schwer in Alkohol, leicht in Oel löslich. Nach den Versuchen von Deyeux liefert Quecksilberlösung mit Oel und Wasser gekocht Quecksilberpflaster. Quecksilberseife findet sich ferner in alter Quecksilbersalbe und Quecksilberpflaster der Officinen, während die frisch bereiteten Präparate das Quecksilber metallisch und höchst fein zertheilt enthalten. Die Silber-, Gold- und Platinseife, durch doppelte Zersetzung dargestellt, haben bisjetzt keine Anwendung gefunden. Die Goldseife möchte zur Erzeugung von Glanzvergoldung auf Porcellan, die Silberseife als haarschwärzendes Mittel Beachtung verdienen.

Inhalt.

Die chemische Fabrikindustrie.

I. Technik der Kalisalze.

Kalisalze im Allgemeinen 3. Quellen derselben 3. Kalihaltige Salzmineralien aus Stassfurt und Kaluscz 3. Stassfurter Salzlager 4. Carnallit 5. Sylvin 6. Kainit 6. Schoenit oder Pikromerit 6. Abraumsalz 7.

Fabrikation der Kalisalze aus den Stassfurter Salzmineralien 8.

α) Darstellung von Chlorkalium aus Carnallit 1) Auslaugen desselben 9. 2) Krystallisiren und Waschen des Chlorkaliums 11. 3) Eindampfen der ersten Mutterlauge 11. 4) und 5) Behandeln der zweiten Mutterlauge, Trocknen und Einpacken des Chlorkaliums 12. Zusammensetzung des käuflichen Chlorkaliums 13.

β) Darstellung von schwefelsaurem Kali 13. aus Chlorkalium und Schwefelsäure 13. aus Schwefelkies 13. aus Chlorkalium und Kieserit nach Clemm 14. nach Grüneberg 14. Schwefelsaures Kali aus Kainit 15.

γ) Darstellung von kohlensaurem Kali aus Kalisulfat (Mineralpotasche) 15. direkt aus Chlorkalium 16. mit Kieselflusssäure 16. mit Flusssäure 16. mit Thonerde und Kieselerde 16. mit Chromoxyd 16. aus schwefelsaurem Kali 17. mit Aetzkalk 17. mit Aetzbaryt 17. mit Thonerde 17. nach Leblanc's Process 17. Notizen hierzu von Lunge 17. von Grüneberg 18. von Balard 18.

Fabrikation von Kalisalzen aus Feldspath und ähnlichen Gesteinen 19. nach Sprengel 20. nach Turner 20. nach Scattergood 20. nach E. Meyer 20. nach Daubrée 21. nach Ward 21.

Fabrikation von Kalisalzen aus dem Meerwasser 22. nach Usiglio 22. nach Merle 23.

Fabrikation von Kalisalzen aus der Asche der Vegetabilien 23. Allgemeines 23. Gewinnung der Asche 26. a) Auslaugen derselben 27. b) Versieden der Lauge 28. c) Calciniren der rohen Potasche 30. Amerikanische Potasche 30. Potaschenanalysen 32. Potasche aus Weinrückständen 32. aus Hefenschlempe oder Vinasse 32. aus Weinstein 33.

Fabrikation von Kalisalzen aus der Schlempekohle (von der Rübenmelasse 33) Geschichtliches 33. Zusammensetzung der Rübenmelasse 35. der Asche derselben 35. Verarbeitung der Melasse 35. Schlempe oder Vinasse 36. Verdampfen und Verkohlen derselben 36. Schlempekohle 37. Verarbeitung derselben durch Calciniren, Auslaugen und Krystallisirenlassen 38. Weissgebrannte Schlempekohle 40. Raffination derselben 42. Rothsalz 42. Rübenpotasche 43.

Fabrikation von Kalisalzen aus den Seealgen oder Tangen 43. a) durch das Calcinationsverfahren 44. Bereitung von Varech oder Kelp 44. Verarbeitung des Kelps auf Kalisalze, Natronsalze, Jod und Schwefel 46. b) durch das Verkohlungsverfahren 47. c) durch das Auslaugeverfahren 48.

Fabrikation von Kalisalzen aus dem Schweisse der Schafwolle 49. Allgemeines 49. Wirthschaftliche Bedeutung dieses Verfahrens 50.

Darstellung gereinigter Potasche 51. aus Potasche, Weinstein, Salpeter 51. nach Lunge 51.

Darstellung von Aetzkali 52. nach Leblanc 52. mit Aetzbaryt 53. aus Kieselfluorkalium 53. aus Kalisalpeter und metallischem Kupfer 53. Spec. Gewichte der Kalilauge 53.

Prüfung der Potasche (und Soda) 53. Principien der Alkalimetrie 53. α) Volumetrische Probe nach Descroizilles 54. nach Gay-Lussac 54. nach Mohr 55. nach Price, Pincus, Bangert und Wildenstein 56. β) Wägungsprobe 56. nach Fresenius und Will 56. nach Stolba 60.

Prüfung der Potasche auf Soda nach Mohr 60. nach Anthon 61. nach Grüneberg 61.

Darstellung des Salpeters. Gewinnung desselben 65. Natron- oder Chilisalpeter 65. Vorkommen 65. Bildung desselben aus dem Guano 66. aus salpetrigsaurem Ammoniak 66. aus den Seealgen nach Nöllner 66. Jodgehalt und Zusammensetzung des Chilisalpeters 67. Anwendung 68. Grösse der Ausfuhr aus Südamerika 69.

Kalisalpeter 69. Allgemeines 69. Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse 69. Vorkommen in Ostindien und anderen Orten 70. Salpetergewinnung von natürlichem Salpeter im Distrikte Tirhoot 72. auf Ceylon 72. in Ungarn 74. Theorie der Salpeterbildung 75. Erzeugung des Salpeters in den Plantagen 78. Recht der Salpetergräberei 78. Salpetergewinnung in bedeckten Anlagen 78. mit Salpetermauern 80. in der Schweiz 80. zu Longpont in Frankreich 81. Auslaugen der Salpetererde 82. a) Darstellung der Rohlauge 82. b) Brechen der Rohlauge 85. c) Versieden derselben 87. d) Läutern und Raffiniren des Rohsalpeters 89. Raffination in Debreczin 92. Darstellung von Conversionssalpeter 92. 1) mit Chlorkalium 93. nach Lunge 93. nach Anthon 94. 2) mit Chlorbarium und Kalisalz 97. nach Bolley 97. 3) mit Potasche 97. nach Nöllner und Grüneberg 98. nach Wöllner 99. 4) mit Aetzkali 101. nach Nöllner 101. nach G. Schnitzer 101. nach Lunge 102. Salpeterprobe 103. nach Riffault 103. nach Gay-Lussac 103. nach Abel und Bloxam 103. Schwedische Salpeterprobe nach Schwarz 104. nach Huss 104. nach Reich 106. nach A. Müller 107. nach Anthon 107. nach Toel und Hoyermann 108. nach C. Nöllner 108. Anwendung des Kalisalpeters 109. Salpeterstatistik 110.

Technik der explosiven Körper. Schiess- und Sprengpulver 113. Allgemeines und Geschichtliches 113. Zusammensetzung des Pulvers 116. Verbrennungsprodukte nach Bunsen und Schischkoff 117. nach Craig 120. nach Rodman 121. nach Weltzien 121. nach Károlyi und Linck 122. Spreng- und Grubenpulver 122. (Saxifragin 123. Nicht explodirendes Sprengpulver 123. Bennet's Sprengpulver 123. Neumeyer's Sprengpulver 123. Budenberg's Sprengpulver 123. Pyronone 123. Borlinetto's Pulver 123. Pulver von Casthelaz und Designolle 123.) Materialien der Pulverfabrikation 123. Salpeter 123. Schwefel 124. Kohle 124. Fabrikation der Roth- oder Röstkohle 125. der Schwarzkohle in Gruben 127. in Kesseln und Töpfen 127. in Cylindern 127. mit überhitztem Wasserdampf nach Violette 129. nach Kahl 129. Rothholz 133. Mechanische Darstellung des Pulvers 133. 1) Pulverisiren der Materialien 133. in Trommeln 133. durch Walzmühlen 133. in Stampfmühlen 136. 2) und 3) Mengen der Materialien

und Anfeuchten des Satzes 136. 4) Verdichten des Satzes 137. 5) Körnen des Pulverkuchens 138. in Sieben 138. auf der Körnmaschine 138. nach dem Revolutionsverfahren 141. nach dem Berner Verfahren 142. 6) Poliren des gekörnten Pulvers 143. 7) Trocknen des Pulvers 145. 8) Ausstäuben des getrockneten Pulvers 145. Eigenschaften des Pulvers 146. Physikalische Eigenschaften 146. Specifisches Gewicht 147. Feuchtigkeit und Wassergehalt des Pulvers 148. Entzündung durch Stoss und Temperaturerhöhung 148. in verdünnter Luft und verschiedenen Gasarten 149. Zusammensetzung der Gase 150. Pulverrauch 151. Analyse des Pulvers 151. Pulverprobe 154. Mörserprobe 154. Stangenprobe 155. Hebelprobe 155. Pulverprobe von Regnier 155. Ballistische Pendelprobe 156. Hydrostatische oder dynametrische Probe 156. Chronoskop 156. Elektrische Klepsydra 156. Calorimetrische Probe von Melsens 156.

Surrogate des Schiesspulvers 157. 1) Amerikanisches oder weisses Schiesspulver 157. 2) Neues oder gelbes Schiesspulver von E. Schultze 160. 2) Pyroxylin oder Schiessbaumwolle 161. Geschichtliches und Allgemeines 162. Constitution der Schiessbaumwolle 162. Darstellung derselben 162. Lösliche Schiessbaumwolle 164. Haltbarmachen derselben 166. Produkte der Explosion 168. Mechanische Verarbeitung der Schiessbaumwolle 168. Körnen derselben 169. Explosives Papier (Pyropapier) 170. 3) Nitroglycerin oder Sprengöl 171. Allgemeines und Constitution 171. Produkte der Explosion 172. Darstellung nach E. Kopp 172. Ausbeute 174. Eigenschaften des Nitroglycerins 174. Unexplodirbarmachen desselben 176. Anwendung des Nitroglycerins 176. Nobel's Dynamit 177.

Chemische Principien der Feuerwerkerei 179. Allgemeines 179. Signal- oder Leuchtsätze 180. Treibsätze 180. Salpeterschwefel 180. Grauer Satz 181. Chlorkalischwefel 180. Frictionszündsatz 181. Satz zu Zündnadelgewehren 181. Nitromannit 181. Knallanilin 181. Pikrinsaures Kali 181. Brandsätze 182. Farbige Feuer 183. zu Kriegszwecken 183. Theaterfeuer 183. Moderne Flammen mit Schwefelkadmium 184. mit Magnesium 184. mit Chlorthallium 184. mit pikrinsaurem Ammoniak 184.

II. Technik der Natronsalze.

Kochsalz 184. Vorkommen in der Natur 184. Verarbeitung des Meerwassers auf Kochsalz und andere Produkte 187. Zusammensetzung des Meerwassers 188. Gewinnung des Seesalzes mit Hülfe von Salzgärten 189. durch Frost 193. mit Hülfe von Brennmaterial in den Laverien 194. in England 195. Sonnenwerke 195. Gewinnung des Steinsalzes 196. Die Stassfurter Mineralien 197. Zusammensetzung des Steinsalzes 195 u. 197. Knistersalz 198. Gewinnung der Salzsoolen 200. in den Sinkwerken 200. in den Bohrlöchern 201. in den Salzquellen 202. Darstellung des Kochsalzes aus den Soolen. Anreicherung der Soolen 204. Gradiren der Soole 205 (Eisgradirung 205. Sonnengradirung 205. Tafelgradirung 206. Dach- und Pritschengradirung 206. Seil- und Strickgradirung 207. Coulissengradirung 207. Tröpfel- oder Dorngradirung 207). Dornstein 209. Versieden der Soole 210 (Siedepfannen 210. Störpfannen 211. Soggepfannen 211. Klärpfannen 211. Auswirken 212). Mutterlauge 213. Pfannenstein 213. Zusammensetzung des Kochsalzes 214. Denaturalisirtes Kochsalz und Viehsalz 216. Eigenschaften des Kochsalzes 218. Tabellen über Procentgehalt und Siedepunkt 220. und Gefrierpunkt 220. Löthigkeit der Soole 220. Modelhaupt's Skala 221. Anwendung des Kochsalzes 221. Salzproduktion in Bayern 222. in Württemberg 222. in Baden und Hessen 222. im norddeutschen Bunde 223. in Oesterreich 224. in Frankreich 224. in Grossbritannien 225. in den Niederlanden und in Belgien 226. in Portugal 226.

in Russland 226. in Schweden und Norwegen 226. in Dänemark 227. in der Schweiz 227.

Glaubersalzgewinnung 228. Allgemeines und Vorkommen in der Natur 228. Darstellung des Glaubersalzes 1) aus Mutterlaugen, Salinenabfällen und der Seealgenasche 229. 2) aus natürlichem Magnesiasulfat (Kieserit) 229. 3) aus Kochsalz und Schwefelsäure 232. in eisernen Cylindern 233. in Sulfatöfen 234. Sulfatdarstellung in England 237. Kostenberechnung der Darstellung 241. Zusammensetzung des englischen und belgischen Glaubersalzes 241. Condensation der Salzsäure 241—245. 4) Glaubersalz aus Natronsalpeter und Schwefelsäure 246. aus Kochsalz und der Schwefelsäure gewisser Sulfate 246. mit Gyps 246. mit schwefelsaurem Ammoniak 247. mit Eisenvitriol 247. mit Schwefelkies 248. mit Alaun und schwefelsaurer Thonerde 249. mit schwefelsaurem Bleioxyd 249. mit schwefelsaurem Zinkoxyd 250. Eigenschaften und Anwendung des Glaubersalzes 250. Prüfung desselben 251. Zweifach-schwefelsaures Natron 253.

Sodafabrikation 254. Allgemeines 254. *α) Natürliche Soda* 255 Trona 256. Urao 256.

β) Aus Vegetabilien stammende Soda 257. Sodapflanzen 258. Barilla 258. Salicor 259. Blanquette 259. Araxessoda 259. Varechsoda 259. Kelp 259. Rübensoda 260.

γ) Auf chemischem Wege dargestellte Soda 260. Geschichte der Sodafabrikation 260. Grösse der Sodaproduktion 267. Regesten der Sodafabrikation 267. I. Soda direct aus Kochsalz 267. 1) mit Bleioxyd 267. 2) mit Potasche 268. 3) mit Aetzkalk 268. 4) mit kohlensaurem Ammoniak 269. 5) mit Magnesiabicarbonat 270. 6) mit Oxalsäure 270. 7) mit Kieselflusssäure 271. 8) mit Flussäure 272. 9) mit Thonerde 272. 10) mit Kieselerde 274. 11) mit Borsäure 274. 12) mit Chromoxyd 275. II. Soda aus Glaubersalz 275. *α) Indirecte Methode* 1) aus Schwefelnatrium und Essigsäure 275. 2) aus Schwefelnatrium und Eisen 276. 3) aus Schwefelnatrium und Kohlensäure 279. 4) aus Schwefelnatrium und Thonerde 280. 5) aus Schwefelnatrium und Kupferoxyd 280. 6) aus Schwefelnatrium und schwefelsaurem Bleioxyd 281. 7) aus Schwefelnatrium und kohlensaurem Kalk 281. 8) aus Schwefelnatrium und kohlensaurem Baryt 282. 9) aus Schwefelnatrium und kohlensaurem Ammoniak 282. aus Schwefelnatrium und kohlensaurer Magnesia 282. *β) Directe Methode* 1) aus Glaubersalz und essigsaurem Kalk 283. 2) und essigsaurem Bleioxyd 283. 3) und essigsaurem Baryt 283. 4) und kohlensaurem Kali 383. 5) und Aetzkalk 283. 6) und kohlensaurem Baryt 284 7) und Aetzbaryt 286. 8) und Aetzstrontian 286. 9) und Thonerde oder Bauxit 287. 10) und Kieselerde 289. 11) und Bleiglanz oder Zinkblende 289. 12) und organischen Substanzen 289. 13) und Flusssäure 290. 14) und Flussspath 290. III. Soda aus Natronsalpeter 290. 1) und Kohle 290. 2) und Braunstein 291. 3) und kohlensaurem Kali 291. 4) und Aetzkali 291. 5) und Bittersalz oder Gyps 291. 6) und Kieselsäure oder Thonerde 291. IV. Soda aus Kryolith 292. 1) und kohlensaurem Kalk 293. 2) und Aetzkalk 295. 3) und Schwefelsäure 295. 4) und Baryt 295. 5) und Natrium 295. V. Soda aus Natronfeldspath 296.

Leblanc's Verfahren der Sodafabrikation 296. 1) Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat 297. 2) Umwandlung des Sulfats in Rohsoda 299. (Materialien: Kohle 299. Kreide, Marmor, Kalkstein 299.) Sodaofen 300. Ofen mit zwei Etagen 302. Ofen mit zwei Herden 303. Gemeinschaftlicher Sulfat- und Sodaofen 304. Sodaofen mit Drehherd 304. Verhalten der Rohsoda an der Luft 305. Zusammensetzung der Rohsoda 306. Theorie der Sodabildung 307. 3) Auslaugen der Rohsoda durch Wasser 310. Veränderung der Rohsoda während des Zerfallens 310. Auslaugen durch Anrühren des Pulvers mit Wasser 312. durch einfache Filtration 312. in dem Apparate von Clément

Desormes 313. Apparat von Dürre 315. Methodische Filtration nach J. Shanks 315. Vorgang beim Auslaugen 318. Zusammensetzung der Rohlauge 319. 4) Abdampfen der Lauge 319. Verschiedene Arten derselben 320. Ausscheidenlassen der Soda nach Kolb 321. Abdampfen der Rohsodalauge bis zur Trockne 322. Analyse von Sodasalz 323. Analysen von raffinirter Soda 325. von ätznatronhaltiger Soda 325. von Kryolithsoda 325. von Soda aus Natronsalpeter 326. Darstellung von krystallisirter Soda 326. 5) Darstellung von Aetznatron 328. aus metallischem Natrium 328. aus kohlensaurem Natron und Aetzkalk 329. nach Leblanc 330. Verarbeitung der rothen Lauge auf Aetznatron 330. nach Gossage 330. nach Pauli 331. nach Hargreaves 332. nach Ordway 333. Aetznatron aus schwefelsaurem Natron und Aetzbaryt 334. und Eisenoxyd 335. aus Kryolith 334. mittelst Kieselflusssäure 335. aus Natronsalpeter 336. aus Schwefelnatrium 336. Zusammensetzung des käuflichen Aetznatrons 337.

Eigenschaften und Anwendung der Soda 337. Sodaprüfung 341.

Zweifach-kohlensaures Natron 344. Zusammensetzung und Eigenschaften 345. Darstellung 346. Anwendung 347.

Verwerthung der Sodarückstände 347. Allgemeines und Specielles 348.

Unterschwefligsaures Natron 350. Zusammensetzung 350. Darstellung nach Walchner 350. nach Anthon 351. nach H. Fleck 351. aus den Sodarückständen nach Kopp 252. nach Townsend und Walker 353. nach Flückiger 354. Anwendung des Salzes 355.

Borsäure und Borax 356. Borsäure 356. Vorkommen derselben in Mineralien 356. in den Lagunen und Fumarolen Toskanas 357. Bildung der natürlichen Borsäure 359. Gewinnung derselben 360. durch Bohrlöcher 362. Zusammensetzung der rohen Borsäure 362. Reinigen derselben 363. Eigenschaften und Verwendung der Borsäure 364. Borax 364. Vorkommen als Tinkal 365. Reinigen desselben 365. α) Borax aus Borsäure 366. β) Borax aus Tiza oder Boronatrocalcit 371. aus Boracit 374. Octaëdrischer Borax 374. Anwendung des Borax 375. Bordiamanten 376.

III. Technik der Ammoniaksalze.

Allgemeines über Ammoniak und sein Vorkommen 378. Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) 379. Anwendung derselben 379. Darstellung des Salmiakgeistes 381. nach Wagner 382. nach Fresenius 382. Fabrikmässige Gewinnung des Salmiakgeistes 384. Absorptionsapparat von Brunnquell 385. Magazinirung des Ammoniakgases durch Chlorcalcium 386.

I. Anorganische Quellen des Ammoniaks 386. 1) Natürliches kohlensaures Ammoniak 386. 2) Natürliches schwefelsaures Ammoniak 387. 3) Ammoniak vulkanischen Ursprungs 387. 4) Ammoniak aus salpetersaurem Natron 387. 5) Ammoniak als Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation 388. 6) Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft 388. 7) Ammoniak aus Cyanverbindungen 389.

II. Organische Quellen des Ammoniaks 390. 8) Ammoniak aus der Steinkohle 390. α) bei der trockenen Destillation behufs der Leuchtgasbereitung 390. β) bei der Ueberführung der Steinkohle in Koks 390. γ) bei der Verbrennung der Steinkohlen als Brennmaterial 390. Apparat von Manning 391. von Künzi 392. Verarbeitung des Gas- oder Condensationswassers der Gasfabriken auf Ammoniak 394. Apparat von Mallet 395. von Rose 397. von G. Lunge 398. 9) Ammoniak aus gefaultem Harn 400. Aelterer deutscher Apparat 401. Apparat von Figuera 402. 10) Ammoniak durch trockene Destillation von Thiersubstanzen 404. Kohlensaures

Ammoniak (Hirschhornsalz) 406. 11) Ammoniak als Nebenprodukt der Rübenzuckerfabrikation 409.
Technisch wichtige Ammoniaksalze 408. Salmiak 408. Sublimation in Kesseln 410. in Töpfen 411. Calvert's Verfahren 412. Anwendung des Salmiaks 413. Schwefelsaures Ammoniak 414. Kohlensaures Ammoniak 415. Salpetersaures Ammoniak 417.

IV. Technik der Barytpräparate.

Allgemeines und Geschichtliches 418. Schwerspath und Witherit 418. Chemische Eigenschaften des Baryts 419. Aetzbaryt (Barythydrat) 420. aus Witherit 420. aus Schwerspath 421. Anwendung des Aetzbaryts 426. Bariumsuperoxyd 428. Darstellungsarten 428. Anwendung 430. Chlorbarium 431. aus Witherit 431. aus Schwerspath 432. Brombarium 434. Jodbarium 435. Salpetersaurer Baryt 435. als Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation 436. aus Chilisalpeter und Chlorbarium 436. nach dem Princip der Salpeterplantagen 436. Kohlensaurer Baryt 437. Schwefelsaurer Baryt 439 als Schwerspath 439. als Baryt- oder Permanentweiss 439. Bildungsweisen desselben 440. Anwendung des Barytweiss 441. Barytpräparate von minderer Wichtigkeit 443 (Chlorsaurer Baryt 443. Chlorbaryt 443. Schwefligsaurer Baryt 443. Baryt-Aluminat 443.)

V. Technik der Strontianpräparate.

Allgemeines 445. Coelestin 445. Strontianit 445. Aetzstrontian 446. Schwefelsaurer Strontian 446. Kohlensaurer Strontian 447. Salpetersaurer Strontian 447. Chlorstrontian 448.

VI. Technik der Magnesiapräparate.

Allgemeines 449. Magnesit 449. Stassfurter Mineralien 450. Dolomit 450. Kohlensaure Magnesia 450. nach Osswald 451. nach Pattinson 451. Schwefelsaure Magnesia 452. Chlormagnesium 453.

VII. Technik der Thonerdepräparate.

Alaun 455. Geschichtliches 455. Natürlicher Alaun 457. Alaunerze 459. Alaun aus Alaunstein 458. aus Alaunschiefer und Alaunerde 462. aus Thon und Schwefelsäure 475. aus Kryolith 479. (durch kohlensauren Kalk 480. durch Aetzkalk 482. durch Schwefelsäure 483.) aus Bauxit 484. aus Feldspath 485. Eigenschaften des Alauns 487. (Kalialaun 486. Ammoniakalaun 487. Natronalaun 488.)
Schwefelsaure Thonerde 489. Thonerde-Natron (Natron-Aluminat) 492. Anwendungen des Alauns und der schwefelsauren Thonerde 495. Essigsaure Thonerde 497. Minder wichtige Thonerdesalze 500.

VIII. Technik des Schwefels und der Schwefelverbindungen.

Vorkommen des Schwefels und seine Gewinnung 502. 1) Vulkanischer Schwefel 504. Vorkommen in Sicilien 506. Gewinnung a) durch Ausschmelzen in Schachtöfen 506. in Töpfen 506. in Kesseln 510. durch Aussaigern 510. b) durch Lösen 511. c) durch Destillation 512. in Töpfen 512. in Kesseln 512. Raffination des Rohschwefels 513. Apparat von Michel und Lamy 513. Stangenschwefel 514. Schwefelblumen 515. Apparat zu Rado-

boj 516. Raffinationsapparat von Dujardin 517. Deutscher Raffinationsapparat 519. 2) Schwefel aus Pyrit und Kupferkies 520. durch Destillation 520. durch Röstung 522. 3) Schwefel aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure 523. nach dem Verfahren von Dumas 523. aus Seealgen 523. aus schwefliger Säure und glühenden Kohlen 523. 4) Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen 525. Allgemeines 524. α) L. Mond's Verfahren 526. β) Schaffner's Verfahren 532. γ) P. W. Hofmann's Verfahren 541. Eigenschaften und Anwendungen des Schwefels 545.

Schweflige Säure 546. durch Verbrennen des Schwefels 547. durch Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel 548. durch Reduktion der Schwefelsäure 549. Eigenschaften und Anwendungen der schwefligen Säure 551. Einfach-schwefligsaurer Kalk 552.

Schwefelsäurefabrikation 553. Allgemeines 553. Rauchende Schwefelsäure 555. aus Eisenvitriol 555. aus schwefelsaurem Eisenoxyd 556. aus zweifach-schwefelsaurem Natron 556. aus Glaubersalz und Borsäure 557. Englische Schwefelsäure 557. Principien der Fabrikation derselben 559. Rohstoffe 561. (Rohschwefel 561. Schwefel aus der Steinkohle 562. Schwefel als Pyrit 563. als Alluvialpyrit 564. als Zinkblende 565. Prüfung der Pyrite 565. Salpetersäure 565. Verminderung des Salpeterverbrauchs 567. Wasserdampf 567. Luft 568. Messen der erforderlichen Luftmenge 568). Wesentliche Apparate der Schwefelsäurefabrikation 569. Schwefelöfen 569. Pyritöfen oder Kilns 571. in Irland 572. am Harz 572. in Marseille 574. Gerstenhöfer's Terrassen- oder Schüttofen 575. Verunreinigungen der Pyrite 581. Pyritröstöfen 581. Zusammensetzung der Abbrände 582. Vorgang beim Rösten 583. Nachtheile der Anwendung der Pyrite 583. Herstellung der Bleikammern 584. Vorrichtungen zum Auffangen der nitrösen Dämpfe 587. Gay-Lussac's Koksthurm 588. Regulirung des Säureausflusses 588. Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure nach Hart 590. nach Cl. Winkler 590. Einrichtung der Bleikammersysteme 591. Dreikammerwirthschaft 592. Kuhlmann's Kammer 592. Kammersystem mit Rohschwefel und flüssiger Salpetersäure 593. mit gasförmiger Salpetersäure 595. Leitung des Betriebes 596. Reinigung der Kammersäure 598. Concentration der Schwefelsäure 601. in offenen Bleipfannen 602. in einem Flammenofen 602. Vollendung der Concentration in Glasgefässen 603. in Platin 605. Bréant's Heber 605. Platinapparat mit Platinheber 606. mit Bleihut 608. Concentration der Schwefelsäure in Vacuumpfannen 612. nach Clough in Bleipfannen mit kaltgehaltenem Boden 612. mit oberschlägigem Feuer nach Godin 613. durch Destillation aus gusseisernen Retorten nach v. Seckendorff 613. durch überhitzte Luft nach Gossage 613. Sonstige Methoden der Schwefelsäuredarstellung 613. Beseitigung der Bleikammern nach Leyland 614. mittelst Platin nach Philipps und Kuhlmann 614. nach Schneider 615. Versuche von Wöhler und Mahla 615. Methode von Hahner 615. von Macfarlane 616. von Petrie 616. von Persoz 617. Schwefelsäuregewinnung aus Gyps nach Tilghmann 619. nach Frémy 619. nach Shanks 620. nach Payen 620. nach Köhsel 620. nach Margueritte 621. nach Cary-Montrand 621. nach Keller 621. Eigenschaften und Anwendung der Schwefelsäure 621.

Schwefelkohlenstoff 622. Eigenschaften 622. α) Darstellung desselben nach v. Schrötter 626. nach Peroncel 627. nach Galy-Cazalat und Huillard 628. nach Deiss 630. nach Gérard 632. β) Raffination des rohen Schwefelkohlenstoffs 633. nach Bonnière 634. Anwendung des Schwefelkohlenstoffs 636.

Schwefelchlorür 637. Eigenschaften und Darstellung desselben 637.

IX. Technik des Chlors und der Chlorverbindungen.

Salzsäure 638. Darstellung 638. Eigenschaften und Dichte derselben 640. Anwendung 642.

Chlorkalk 643. a) Allgemeines 643. α) Chlordarstellung mit Braunstein 644. mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure 644. mit Braunstein und Salzsäure 644. mit Braunstein, Salzsäure und Schwefelsäure 644. mit Braunstein und Chlormagnesium nach Clemm 644. nach Binks und Macqueen 645. β) Chlordarstellung ohne Braunstein 645. aus chromsaurem Kalk und Salzsäure 645. nach Schlösing's Verfahren 645. aus Kupferchlorid 646. aus zweifach-chromsaurem Chlorkalium 647. nach Dunlop's Patent 647. nach dem Longmaid'schen Verfahren 647. aus Chlorwasserstoff und Luft 648. aus Salmiak und salpetersaurem Ammoniak 648. Chlorentwickelungsgefässe 648. b) Partielle Sättigung des Kalkhydrates mit Chlor 652. Darstellung von flüssigem Chlorkalk 654. Theorie der Bildung des Chlorkalkes 655. Zusammensetzung von idealem und realem Chlorkalk 657. Eigenschaften desselben 658. Explosionen des Chlorkalkes 660. Anwendung desselben 661. Verwerthung der Chlorrückstände α) mit Braunsteinregeneration nach Balmain 662. nach Dunlop 663. nach Gatty 664. nach Kuhlmann 665. Combination der Verwerthung der Chlor- und der Sodarückstände nach P. W. Hofmann 665. nach Weldon 666. β) ohne Braunsteinregeneration nach M. Schaffner 668. nach Malherbe 668. nach A. Leykauf 668. Bleichsalze anderer Art 669. Chloralkalien 669. Unterchlorigsaure Thonerde 670. Unterchlorigsaures Zinkoxyd 670. Unterchlorigsaure Magnesia 670. Unterchlorigsaurer Baryt 670. Chlorometrie 671. nach Descroizilles 672. nach Gay-Lussac 672. nach Penot 674. nach Mohr 676. nach Duflos und Nöllner 677. nach Fordos und Gélis 678. nach Wagner 678. nach Bunsen 679. nach Runge 679. nach Marezeau 679. nach Graham-Otto 680. Chlorometrische Grade 682.

Chlorsaures Kali 682. Methoden der Darstellung nach Mackenzie 683. nach Graham und Liebig 683. nach G. Lunge 684. Anwendungen des chlorsauren Kalis 689.

X. Technik des Jods und Broms und deren Verbindungen.

Jod 690. Allgemeines über Vorkommen und Darstellung 691. 1) Jodgewinnung aus den Seealgen 691. α) nach dem Calcinationsverfahren 691. in Cherbourg 691. in Glasgow 692. Sublimation des Jods 695. Jodgewinnung nach Leuchs 696. nach R. Wagner 696. nach Theroulde 696. nach Paraf und Wanklyn 696. β) nach dem Verkohlungsverfahren 697. nach Stanford 697. nach Moride 697. nach R. Wagner 698. γ) nach Kemp 698. nach Wallace 698. 2) Jodgewinnung aus dem Chilesalpeter 698. nach dem Verfahren von Thiercelin 699. Produktion von Jod 700. Eigenschaften und Anwendungen des Jods 700.

Jodkalium 701. Darstellung 1) auf synthetischem Wege 702. 2) aus Jodantimon 702. 3) aus Jodeisen 702. 4) aus Jodzink 703. 5) aus Schwefelkalium und Jod 703. 6) aus Schwefelbarium und Jod 703. 7) aus Jodphosphor 703. 8) aus Calciumsulfit und Jod 704. 9) aus Calciumarsenit und Jod 704. 10) aus Antimonoxyd, Kalk und Jod 704. 11) aus Glycerin und Jod 704. 12) aus Kalilauge und Jod 704.

Brom 707. Allgemeines 707. Darstellung aus dem Meerwasser 707 aus dem Wasser des todten Meeres 708. aus den Stassfurter Salzmineralien 708 Eigenschaften und Anwendung des Broms 710.

XI. Technik des Phosphors.

Phosphor 712. Geschichtliches und Allgemeines 712. Darstellung des Phosphors 715. Knochen und deren Zusammensetzung 715. I. Weissbrennen der Knochen und Zerkleinern der Knochenerde 717. II. Zersetzen der Knochenerde durch Schwefelsäure und Eindampfen des sauren phosphorsauren Kalkes mit Kohle 719. III. Destillation des Phosphors 722. Wöhler's Methode der Phosphorgewinnung 724. IV. Raffination, Formen und Aufbewahrung des Phosphors 725. Andere Methoden der Phosphorgewinnung 731. nach Donovan 731. nach Cari-Montrand 731. nach Fleck 732. nach Gentele 735. nach Gerland 736. nach Minary und Soudry 736. Eigenschaften und Anwendungen des Phosphors 736. Phosphorproduktion 737.

Rother oder amorpher Phosphor 738. Darstellung desselben 738. Reinigen 740. Anwendung 740.

Zündrequisiten 741. Allgemeines und Geschichtliches 741. Fabrikation der Reibzündhölzer 745 (1) Herstellung der Holzdrähte 745. Spalt- und Hobelmaschinen 746. 2) Bereitung der Zündmasse 749. Beispiele der Zusammensetzung desselben 750. 3) Betupfen und Trocknen der Hölzchen 750). Antiphosphorfeuerzeuge 752. Schwedische Hölzer 753. Feuerzeuge von Weyhe 753. Giftfreie Zündhölzer von Forster und Wawra 753. Phosphorfreie Zündhölzchen von Kummer und Günther 754. von Wiederhold 754. von Peltzer 754. mit Natrium von Fleck 754. Reibzündkerzchen 754.

XII. Die Salpetersäurefabrikation.

Salpetersäure 756. Darstellung in gusseisernen Kesseln 756. in Galeerenöfen 757. Bleichen der Salpetersäure 758. Umgehen des Bleichens 759. Condensationsapparate von Plisson und Devers 759. Neue Condensationsflaschen 760. Hebertrichter 761. Andere Methoden der Salpetersäuredarstellung 761 (aus Manganchlorür und Natriumnitrat 761. aus Sulfaten und Nitraten 762. aus Natriumnitrat und Kohle 762. aus Natriumnitrat und Kieselerde 762. aus Bariumnitrat und Schwefelsäure 762). Spec. Gewichte der Salpetersäure 762. Rauchende Salpetersäure 765. Anwendungen der Salpetersäure 766.

XIII. Die Ultramarinfabrikation.

Ultramarin 768. Allgemeines und Geschichtliches 768. Lapis lazuli 769. Darstellung des Ultramarins daraus 770. Künstliches Ultramarin 770. Darstellung desselben 772. Rohstoffe 773. I. Fabrikation von Sulfat-Ultramarin 775. (Herstellung des grünen Ultramarins 775. Ueberführen desselben in Ultramarinblau 777.) II. Fabrikation von Soda-Ultramarin 780. III. Fabrikation von Kieselerde-Ultramarin 780. Theorie der Ultramarinfabrikation 781. Eigenschaften und Anwendungen des Ultramarins 786. Prüfung 787.

XIV. Die Seifenbereitung.

Seife 790. Geschichtliches und Allgemeines 790. Rohmaterialien 793. (Palmöl 793. Bleichen desselben 795. Illipeöl und Galambutter 796. Mafurratalg 797. Samen der Brindonia indica 797. Cocosnussöl 797. Talg 798.

Ausschmelzen desselben 798. Stein'scher Kohlendeckel 800. Apparat von Fouché 800. Schweineschmalz 802. Olivenöl 802. Olivenölproben 804. Thran 805. Hanföl 806. Rüböl 806. Ricinusöl 806. Leinöl 806. Oelsäure 806. Colophonium 806). Lauge 807. Natron-Aluminat 808. Schwefelnatrium 808. Theorie der Seifenbildung 808. Arten von Seife 810. Talgkernseife 811. Baumölseife 813. Oelsäureseife 817. Gelbe Harztalgseife 818. Gefüllte Seifen 820. Kaliseifen, weiche oder Schmierseifen 822. Verschiedene andere Seifen 824 (Schweinefettseife 825. Mandelseife 825. Fischseife 825. Wollseife 825. Knochenseife 825. Liverpool-Armenseife 825. Kieselseife 825. Bimssteinseife 825. Chlorseife 825). Toilettenseifen 826. (Windsorseife 827. Rosenseife 827. Bartseife 827. Leichte oder Schaumseife 828. Transparente Seife 828. Glycerinseife 828). Anwendung und Wirkungsweise der Seife 828. Seifenproben 829. Seifenanalysen 837. Unlösliche Seifen 838.

Druck von Otto Wigand in Leipzig.

Im Verlage von Otto Wigand in Leipzig ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Die Metalle
und ihre Verarbeitung.

Brennmaterialien, Heizung und Feuerung.

Für den Selbstunterricht und zum Gebrauche an Universitäten und technischen Lehranstalten.

Von

Dr. Joh. Rudolf Wagner,

o. ö. Professor der Technologie a. d. Univ. Würzburg.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 241 Holzschnitten.

gr. 8. 1866. 4 Thlr.

Die Chemie

fasslich dargestellt

nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft

für

Studirende der Naturwissenschaften, der Medicin und der Pharmacie,

so wie zum Gebrauche für Gewerb- und Realschulen.

Von

Dr. J. R. Wagner,

Prof. an der Universität Würzburg.

Fünfte umgearbeitete Auflage.

Mit 69 Holzschnitten.

gr. 8. 1864. 2 Thlr.

Regesten
der
Sodafabrikation.

Eine technologisch-historische Skizze

von

Dr. Rudolf Wagner,

Professor der Technologie zu Würzburg.

gr. 8. 1866. 10 Ngr.

Im Verlage von **Otto Wigand** in Leipzig ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Die
chemische Technologie
als
Leitfaden bei Vorlesungen
an Universitäten, technischen Lehranstalten, sowie zum Selbstunterricht, für Chemiker, Techniker, Verwaltungsbeamte, Apotheker und Gerichtsärzte.

Von
Johannes Rudolf Wagner,
Professor der Technologie an der Universitat Würzburg.

Siebente,
unter Berücksichtigung der Ergebnisse der internationalen Industrieausstellung zu Paris des Jahres 1867
vermehrte und verbesserte Auflage.
Mit 289 Holzschnitten.
gr. 8. 1868. 3 Thlr. 10 Ngr.

Jahres-Bericht
über die Leistungen
der
chemischen Technologie.
Herausgegeben
von
Prof. Dr. Rudolf Wagner.
Vierzehnter Jahrgang.
Mit 63 Holzschnitten.
gr. 8. 1869. 4 Thlr.

Generalregister
über
Band I bis X
bearbeitet
von
Dr. Friedrich Gottschalk,
Lehrer für Physik und Chemie an Leipzigs Bürgerschulen II—V.
gr. 8. 1868. 1 Thlr. 20 Ngr.

chemische Technologie

Jahres-Bericht

chemischen Technologie

Herausgegeben

von

Prof. Dr. Rudolf Wagner.

Generalregister

Band I bis X

Dr. Friedrich Gottschalk.

[illegible]

chemische Technologie

Vorlesungen

Johannes Rudolf Wagner

Jahres-Bericht

chemischen Technologie

Prof. Dr. Rudolf Wagner

Generalregister

Band I bis X

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Wagner, Joh. Rudolf

Die chemische Fabrikindustrie Für den Selbstunterricht für Chemiker und Techniker, sowie zum Gebrauche an Universitäten und technischen Lehranstalten. Von Joh. Rudolf Wagner. (Ist der 2. Band der 2. Auflage der Theorie und Praxis der Gewerbe.)

Leipzig 1869

Techn. 214 iyb
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10305981-9